

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

HUỲNH THỊ PHƯƠNG LOAN

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỆ PHỨC
NHÓM 13 DIYL VÀ 14 YLIDONE BẰNG TÍNH TOÁN HÓA
LƯỢNG TỬ**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HUẾ, NĂM 2021

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

HUỲNH THỊ PHƯƠNG LOAN

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA HỆ PHỨC
NHÓM 13 DIYL VÀ 14 YLIDONE BẰNG TÍNH TOÁN HÓA
LƯỢNG TỬ**

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 9440119

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS. TS. Nguyễn Thị Ái Nhung

2. PGS. TS. Hoàng Văn Đức

HUẾ, NĂM 2021

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các số liệu và kết quả nghiên cứu đưa ra trong luận án là trung thực, chính xác, được các đồng tác giả cho phép sử dụng. Nội dung của luận án có tham khảo và sử dụng một số thông tin từ các nguồn sách, tạp chí đã công bố, tất cả được liệt kê trong danh mục tài liệu tham khảo.

Tác giả

Huỳnh Thị Phương Loan

LỜI CẢM ƠN

Đầu tiên, tôi xin được trân trọng bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc nhất đến PGS. TS. Nguyễn Thị Ái Nhung, người đã đưa ra các định hướng nghiên cứu và trực tiếp hướng dẫn, giúp đỡ tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án. Đồng thời bổ sung cho tôi nhiều kiến thức chuyên môn và kinh nghiệm quý báu trong nghiên cứu khoa học.

Tiếp theo, tôi xin chân thành cảm ơn PGS. TS. Hoàng Văn Đức, Thầy đã tận tình hướng dẫn và giúp đỡ tôi hoàn thành luận án này.

Ngoài ra, tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu trường Đại học Khoa học, Khoa Hóa – Trường Đại học Khoa học, phòng Sau đại học-trường Đại học Khoa học, Đại học Huế đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận án.

Cuối cùng, tôi xin gửi đến gia đình, bạn bè, những người luôn bên cạnh, động viên, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án lời cảm ơn và lòng biết ơn sâu sắc.

Tác giả

Huỳnh Thị Phương Loan

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU

Viết tắt	Kí hiệu	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
ADF	—	Amsterdam Density Functional	—
BDE	D_e	Bond Dissociation Energy	Năng lượng phân ly liên kết
—	D3	Bond Dissociation Energy with Dispersion corrections	Năng lượng phân ly liên kết khi xét đến tương tác phân tán
CDP	—	Carbodiphosporanes	—
DFT	—	Density Functional Theory	Lý thuyết phiếm hàm mật độ
DFT-D ₃	—	Density Functional Theory – Dispersion Interaction	Lý thuyết phiếm hàm mật độ – Tương tác phân tán
EDA	—	Energy Decomposition Analysis	Phân tích năng lượng phân huỷ
EDA-NOCV	—	Energy Decomposition Analysis with Natural Orbitals for Chemical Valence	Phân tích năng lượng phân huỷ kết hợp với orbital liên kết hóa trị
HOMO		Highest Occupied Molecular Orbital	Orbital liên kết có mức năng lượng cao nhất
LUMO		Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Orbital liên kết có mức năng lượng thấp nhất

—	ΔE_{elstat}	Electrostatic energy	Năng lượng tương tác tĩnh điện
—	ΔE_{int}	Intrinsic energy	Năng lượng tương tác nội tại
—	ΔE_{orb}	Energy gain due to orbital relaxation	Năng lượng tương tác orbital
—	ΔE_{Pauli}	Pauli-Repulsion	Năng lượng tương tác đẩy Pauli
NBO	—	Natural Bond Orbital	Orbital liên kết tự nhiên
NOCV	—	Natural Orbitals for Chemical Valence	Orbital liên kết hóa trị
NPA	—	Natural Population Analysis charge	Phân tích mật độ điện tích tự nhiên
NHCs	—	N-heterocyclic carbenes	—
Ylidone	—	Carbodiphosphoranes – Analogue	—
Tetrylene	—	N-heterocyclic tetrylene	—
WBI	—	Wiberg bond Indices	Chỉ số liên kết Wiberg

DANH MỤC KÍ HIỆU CÁC HỢP CHẤT HÓA HỌC

Công thức phân tử	Kí hiệu	Công thức phân tử	Kí hiệu
$[(\text{CO})_4\text{Fe-YCp}^*]$	Fe-Y	$[(\text{CO})_5\text{W-Pb(BCp}^*)]$	W-PbB
$[(\text{CO})_4\text{Fe-BCp}^*]$	Fe-B	$[(\text{CO})_5\text{W-Pb(AlCp}^*)]$	W-PbAl
$[(\text{CO})_4\text{Fe-AlCp}^*]$	Fe-Al	$[(\text{CO})_5\text{W-Pb(GaCp}^*)]$	W-PbGa
$[(\text{CO})_4\text{Fe-GaCp}^*]$	Fe-Ga	$[(\text{CO})_5\text{W-Pb(InCp}^*)]$	W-PbIn
$[(\text{CO})_4\text{Fe-InCp}^*]$	Fe-In	$[(\text{CO})_5\text{W-Pb(TlCp}^*)]$	W-PbTl
$[(\text{CO})_4\text{Fe-TlCp}^*]$	Fe-Tl	$[\text{H}_2^+\text{Al-X(PPh}_3)_2]$	Al-1X
$[(\text{pyridine})\text{Cl}_2\text{Pd-YCp}^*]$	Pd-Y	$[\text{H}_2^+\text{Al-C(PPh}_3)_2]$	Al-1C
$[(\text{pyridine})\text{Cl}_2\text{Pd-BCp}^*]$	Pd-B	$[\text{H}_2^+\text{Al-Si(PPh}_3)_2]$	Al-1Si
$[(\text{pyridine})\text{Cl}_2\text{Pd-AlCp}^*]$	Pd-Al	$[\text{H}_2^+\text{Al-Ge(PPh}_3)_2]$	Al-1Ge
$[(\text{pyridine})\text{Cl}_2\text{Pd-GaCp}^*]$	Pd-Ga	$[\text{H}_2^+\text{Al-Sn(PPh}_3)_2]$	Al-1Sn
$[(\text{pyridine})\text{Cl}_2\text{Pd-InCp}^*]$	Pd-In	$[\text{H}_2^+\text{Al-Pb(PPh}_3)_2]$	Al-1Pb
$[(\text{pyridine})\text{Cl}_2\text{Pd-TlCp}^*]$	Pd-Tl	$[(\text{CO})_2\text{Ni-X(PH}_3)_2]$	Ni-XP
$[(\text{dhpe})\text{Pt-(YCp}^*)_2]$	Pt-Y	$[(\text{CO})_2\text{Ni-C(PH}_3)_2]$	Ni-CP
$[(\text{dhpe})\text{Pt-(BCp}^*)_2]$	Pt-B	$[(\text{CO})_2\text{Ni-Si(PH}_3)_2]$	Ni-SiP
$[(\text{dhpe})\text{Pt-(AlCp}^*)_2]$	Pt-Al	$[(\text{CO})_2\text{Ni-Ge(PH}_3)_2]$	Ni-GeP
$[(\text{dhpe})\text{Pt-(GaCp}^*)_2]$	Pt-Ga	$[(\text{CO})_2\text{Ni-Sn(PH}_3)_2]$	Ni-SnP
$[(\text{dhpe})\text{Pt-(InCp}^*)_2]$	Pt-In	$[(\text{CO})_2\text{Ni-Pb(PH}_3)_2]$	Ni-PbP
$[(\text{dhpe})\text{Pt-(TlCp}^*)_2]$	Pt-Tl	$[(\text{CO})_2\text{Ni-NHX}_{\text{Me}}]$	Ni-2X
$[(\text{CO})_5\text{M-X(YCp}^*)]$	M-XY	$[(\text{CO})_2\text{Ni-NHC}_{\text{Me}}]$	Ni-2C
$[(\text{CO})_5\text{Mo-C(BCp}^*)]$	Mo-CB	$[(\text{CO})_2\text{Ni-NHSi}_{\text{Me}}]$	Ni-2Si
$[(\text{CO})_5\text{Mo-C(AlCp}^*)]$	Mo-CAI	$[(\text{CO})_2\text{Ni-NHGe}_{\text{Me}}]$	Ni-2Ge
$[(\text{CO})_5\text{Mo-C(GaCp}^*)]$	Mo-CGa	$[(\text{CO})_2\text{Ni-NHSn}_{\text{Me}}]$	Ni-2Sn
$[(\text{CO})_5\text{Mo-C(InCp}^*)]$	Mo-CIn	$[(\text{CO})_2\text{Ni-NHPb}_{\text{Me}}]$	Ni-2Pb

$[(\text{CO})_5\text{Mo-C}(\text{TlCp}^*)]$	Mo-CTl	$[\text{ClAg-NHX}_{\text{Ph}}]$	Ag-2X
$[(\text{CO})_5\text{Mo-Si}(\text{BCp}^*)]$	Mo-SiB	$[\text{ClAg-NHC}_{\text{Ph}}]$	Ag-2C
$[(\text{CO})_5\text{Mo-Si}(\text{AlCp}^*)]$	Mo-SiAl	$[\text{ClAg-NHSi}_{\text{Ph}}]$	Ag-2Si
$[(\text{CO})_5\text{Mo-Si}(\text{GaCp}^*)]$	Mo-SiGa	$[\text{ClAg-NHGe}_{\text{Ph}}]$	Ag-2Ge
$[(\text{CO})_5\text{Mo-Si}(\text{InCp}^*)]$	Mo-SiIn	$[(\text{ClAg})_2\text{-(NHX}_{\text{Ph}})_2]$	(Ag-2X)₂
$[(\text{CO})_5\text{Mo-Si}(\text{TlCp}^*)]$	Mo-SiTl	$[(\text{ClAg})_2\text{-(NHC}_{\text{Ph}})_2]$	(Ag-2C)₂
$[(\text{CO})_5\text{W-Ge}(\text{BCp}^*)]$	W-GeB	$[(\text{ClAg})_2\text{-(NHSi}_{\text{Ph}})_2]$	(Ag-2Si)₂
$[(\text{CO})_5\text{W-Ge}(\text{AlCp}^*)]$	W-GeAl	$[(\text{ClAg})_2\text{-(NHGe}_{\text{Ph}})_2]$	(Ag-2Ge)₂
$[(\text{CO})_5\text{W-Ge}(\text{GaCp}^*)]$	W-GeGa		
$[(\text{CO})_5\text{W-Ge}(\text{InCp}^*)]$	W-GeIn		
$[(\text{CO})_5\text{W-Ge}(\text{TlCp}^*)]$	W-GeTl		
$[(\text{CO})_5\text{W-Sn}(\text{BCp}^*)]$	W-SnB		
$[(\text{CO})_5\text{W-Sn}(\text{AlCp}^*)]$	W-SnAl		
$[(\text{CO})_5\text{W-Sn}(\text{GaCp}^*)]$	W-SnGa		
$[(\text{CO})_5\text{W-Sn}(\text{InCp}^*)]$	W-SnIn		
$[(\text{CO})_5\text{W-Sn}(\text{TlCp}^*)]$	W-SnTl		

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU	i
DANH MỤC KÍ HIỆU CÁC HỢP CHẤT HÓA HỌC	iii
MỤC LỤC.....	v
DANH MỤC CÁC BẢNG.....	viii
DANH MỤC CÁC HÌNH.....	xi
DANH MỤC CÁC SƠ ĐỒ	xiv
ĐẶT VẤN ĐỀ.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU.....	6
1.1. PHỐI TỬ NHÓM 13 DIYL	6
1.1.1. Giới thiệu.....	6
1.1.2. Cấu trúc và tính chất của Cp^* trong nhóm 13 diyl	6
1.1.3. Phức kim loại chuyển tiếp với nhóm 13 diyl	10
1.2. PHỐI TỬ TETRYLENE.....	13
1.2.1. Giới thiệu.....	13
1.2.2. Tính chất.....	14
1.2.3. Tính toán lý thuyết của phức kim loại chuyển tiếp với NHC	16
1.2.4. Ứng dụng của phức kim loại với phối tử NHC.....	17
1.2.5. Một số phản ứng tổng hợp phức NHC	18
1.3. PHỐI TỬ YLIDONE	19
1.3.1. Giới thiệu.....	19
1.3.2. Tính chất của ylidone	20
1.3.3. Các phản ứng tổng hợp kim loại với phối tử ylidone	21
1.3.4. Một số ứng dụng của ylidone	22
1.4. GIỚI THIỆU VỀ SARS-CoV-2.....	23
1.5. GIỚI THIỆU VỀ THUỐC RIBAVIRIN	27
1.6. GIỚI THIỆU VỀ THUỐC REMDESIVIR (GS-5734)	28
1.7. TỔNG QUAN CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	29
1.7.1. Phương trình Schrödinger	29

1.7.3. Gần đúng Hartree – Fock	32
1.7.4. Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ	33
1.7.5. Hiệu ứng thế năng lõi (ECPs)	35
1.7.6. Bộ hàm cơ sở.....	36
1.7.7. Tối ưu hóa hình học và năng lượng phân ly liên kết	39
1.7.8. Orbital liên kết tự nhiên	40
1.7.9. Năng lượng orbital HOMO, LUMO	42
1.7.10. Phương pháp phân tách các hợp phần năng lượng gồm năng lượng phân hủy kết hợp với sự dịch chuyển điện tích trong orbital liên kết hóa trị	43
1.7.11. Tổng quan về docking phân tử.....	45
CHƯƠNG 2: NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	47
2.1. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	47
2.2. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU.....	47
2.2.1. Hệ phức $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-}\{\text{YCp}^*\}\text{c}]$	47
2.2.2. Hệ phức $\text{M}(\text{CO})_5$ với $\{\text{X}(\text{YCp}^*)_2\}$	48
2.2.3. Hệ phức AlH_2^+ với $\{\text{X}(\text{PPh}_3)_2\}$	48
2.2.4. Hệ phức NHX với AgCl.....	48
2.2.2. Hệ phức $\text{Ni}(\text{CO})_2$ với NHX_{Me} và $\text{X}(\text{PH}_3)_2$	49
2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	49
2.3.1. Các phần mềm sử dụng trong nghiên cứu.....	49
2.3.2. Tối ưu hóa hình học	49
2.3.3. Năng lượng phân ly liên kết khi xét (DFT–D3) và không xét tới tương tác phân tán (D_e)	50
2.3.4. Orbital liên kết tự nhiên	50
2.3.5. Phương pháp phân tách các hợp phần năng lượng gồm năng lượng phân hủy kết hợp với sự dịch chuyển điện tích trong orbital liên kết hóa trị	50
2.3.6. Sơ đồ tổng quan nghiên cứu cấu trúc và tính chất của phức.....	51
2.3.7. Phương pháp mô phỏng lắp ghép phân tử.....	52
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	54

3.1. TÍNH TOÁN HÓA LƯỢNG TỬ VỀ CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA CÁC HỆ PHỨC	54
3.1.1. Cấu trúc và tính chất của hệ phức chứa phối tử nhóm 13 diyl (YCp*)	54
3.1.2. Cấu trúc và tính chất của hệ phức chứa phối tử ylidone	67
3.1.3. Cấu trúc và tính chất của hệ phức chứa phối tử tetrylene	94
3.1.4. So sánh cấu trúc và tính chất giữa phức ylidone và tetrylene	99
3.2. TÍNH TOÁN DOCKING DỰA TRÊN NỀN TẢNG TƯƠNG TÁC CƠ HỌC PHÂN TỬ'	112
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	122
CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	125
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	127
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Các tham số chọn lọc về độ dài liên kết M–Y (Å) (Các giá trị trong ngoặc được tham khảo từ các tài liệu tham khảo tương ứng), góc α° góc MYA của phức M–Y , trong đó A là điểm trung tâm của các đỉnh C1-C2-C3-C4-C5 trong vòng Cp*; và kiểu góc liên kết trong YCp* tạo bởi vòng Cp* với nguyên tố Y (M là Fe, Pd, Pt; Y là B đến Tl) được tính ở mức BP86/SVP.	57
Bảng 3.2. Kết quả NBO với liên kết Wiberg (WBI) và phân tích mật độ điện tích riêng phần, q(e), tại mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP của hệ phức Fe–B đến Fe–Tl và các phối tử YCp* (Y là B đến Tl).....	59
Bảng 3.3. Kết quả EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP của phức Fe–Y với các mảnh tương tác [Fe(CO) ₄] và YCp* (Y là B đến Tl). Các phức phân tích đều thuộc nhóm đối xứng C ₁ . Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol ⁻¹	64
Bảng 3.4. Các tham số chọn lọc về góc α° là góc W–X–Z của phức M–XY chứa [W(CO) ₅] và [X(YCp*) ₂], trong đó Z là trung điểm của khoảng cách Y–Y; và kiểu góc liên kết trong YCp* tạo bởi vòng Cp* với nguyên tố Y (M là Mo, W; X là C đến Pb; Y là B đến Tl) được tính ở mức BP86/SVP.	72
Bảng 3.5. Kết quả tính năng lượng phân ly liên kết (kcal.mol ⁻¹) khi xét (DFT-D3) và không xét (D _e) tương tác phân tác của phức và giá trị hiệu chỉnh phân tán (ΔE) của phức M–XY tại mức lý thuyết D _e -BP86/TZVPP và DFT-D3-BP86/TZVPP (M là Mo, W; X là C đến Pb; Y là B đến Tl).....	74
Bảng 3.6. Sự phân cực liên kết σ M–X và lai hóa tại nguyên tử X (%s; %p) từ kết quả phân tích NBO của phức M–XY (M là Mo, W; X là C, Ge, Sn, Pb; Y là B đến Tl). Kết quả tính toán tại mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.	79

Bảng 3.7. Năng lượng phân ly liên kết (D_e) của các hệ phức $[\text{NHX}_{\text{pr}}\text{-AuCl}]$ và phức $[\{\text{PtCl-C}_9\text{H}_6\text{NO}\}\text{-NHX}_{\text{ph}}]$ (X là C, Si, Ge) được tính toán ở mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.	98
Bảng 3.8. Góc liên kết ($^\circ$) C–Ni–C của mảnh $\text{Ni}(\text{CO})_2$ trong phức Ni-XP và Ni-2X ; Góc nhị diện ($^\circ$) C–Ni–X–P đối với phân tử Ni-XP và góc nhị diện ($^\circ$) C–Ni–X–N đối với phân tử Ni-2X tính toán tại mức BP86/SVP (X là C đến Pb).	103
Bảng 3.9. Kết quả tính toán EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP của phức Ni-XP (X là C đến Pb) sử dụng $\text{Ni}(\text{CO})_2$, $\text{X}(\text{PH}_3)_2$, và NHX_{Me} làm các mảnh tương tác. Các phức phân tích đều thuộc nhóm đối xứng C_1 . Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol^{-1}	108
Bảng 3.10. Kết quả mô phỏng docking với năng lượng điểm docking (DS), thông số độ lệch bình phương trung bình (RMSD) và tương tác van der Waals (VDW) giữa các hợp chất carbene (Ag-2C và (Ag-2C)₂); hai loại thuốc (ribavirin và remdesivir) và amino acid của protein ACE2.	115
Bảng 3.11. Kết quả mô phỏng docking với năng lượng điểm docking (DS), thông số độ lệch bình phương trung bình (RMSD) và tương tác van der Waals (VDW) giữa các hợp chất carbene (Ag-2C và (Ag-2C)₂); hai loại thuốc (ribavirin và remdesivir) và amino acid của protein 6LU7.	116
Bảng 3.12. Kết quả mô phỏng docking phân tử với các giá trị năng lượng (kcal.mol^{-1}) tương tác quan trọng giữa các phức và hai protein (ACE2 và 6LU7): tương tác và khoảng cách ($\text{\AA}$), liên kết tại chỗ, năng lượng, cation- π , liên kết π - π , tương tác ion, và tổng số liên kết hydro	117
Bảng 3.13. Các thông số docking phân tử bao gồm các giá trị năng lượng của điểm docking trung bình ($\text{DS}_{\text{alusive}}$, kcal.mol^{-1}), độ phân cực ($\text{\AA}^3$) và	

tổng số liên kết hydro của phức Ag-2C và phức (Ag-2C)₂ , ribavirin và remdesivir gắn với protein ACE2 và protein 6LU7.	119
---	-----

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Phối tử YCp^* (Y là B đến Tl).	6
Hình 1.3. Các kiểu liên kết giữa nguyên tố Y và Cp^* (Y là B đến Tl).	6
Hình 1.4. Minh họa một số hợp chất sử dụng thuật ngữ η	7
Hình 1.6. Các phản ứng của hợp chất chứa liên kết Cp^*-Y	8
Hình 1.7. Các dạng tồn tại và cơ chế trong chuỗi phản ứng có Cp^*	9
Hình 1.8. Phức $[(CO)_4Fe-YCp^*]$ (Y là B – Tl).	10
Hình 1.9. Phức của N-heterocyclic carbene (A) và phối tử NHC (B).	14
Hình 1.10. Công thức cấu tạo của các phức của kim loại chuyển tiếp chứa NHC.	17
Hình 1.11. Hợp chất ylidone với phối tử phosphorane (PPh_3) (a), N-heterocyclic carbene (NHC) (b), cyclic alkyl amino carbenes (cAACs) (c).	19
Hình 1.13. Cấu trúc cộng hưởng của tetraylene (a), ylidone (b) và allene (c).	20
Hình 1.14. Quá trình biến đổi CO_2 thành CO.	23
Hình 1.15. Mô hình của SARS-CoV-2.	24
Hình 1.16. (A) Thụ thể chủ Angiotensin-Converting Enzyme 2 (ACE2) trong cơ thể người và (B) 6LU7 protein của SARS-CoV-2.	25
Hình 1.17. Cấu trúc tối ưu hóa của thuốc ribavirin bằng chương trình Gaussian 09 ở mức lý thuyết BP86/def2-SVP.	27
Hình 1.18. Cấu trúc tối ưu hóa hình học của thuốc remdesivir bằng chương trình Gaussian 09 ở mức lý thuyết BP86/def2-SVP.	28
Hình 1.19. a) Tương tác giữa HOMO của X với HOMO của Y; b) Tương tác giữa HOMO của X với LUMO của Y.	43
Hình 2.1. Sơ đồ nghiên cứu tổng quát.	51
Hình 3.1. Hệ phức diyl với một số kim loại chuyển tiếp Fe-Y ; Pt-Y ; Pd-Y (Y là B đến Tl).	54

Hình 3.2. Tối ưu cấu trúc hình học của hệ phức Fe-B đến Fe-Tl tại mức lý thuyết BP86/def2-SVP. Đơn vị độ dài liên kết là Å.....	56
Hình 3.3. Năng lượng phân ly liên kết D_e (kcal.mol ⁻¹) của hệ phức M-Y (M là Fe, Pd, Pt; Y là B đến Tl) tính tại mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.	58
Hình 3.4. Orbital phân tử và năng lượng tương ứng của các orbital phân tử với liên kết σ và liên kết π của hệ phức Fe-B đến Fe-Tl tại mức lý thuyết BP86/TZVPP.	60
Hình 3.5. Biểu đồ năng lượng orbital σ và π của phối tử tự do YCp* (Y là B đến Tl). Năng lượng tính theo đơn vị eV.	62
Hình 3.6. Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k với các trị riêng $-\nu_k$, ν_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE của phức Fe-B . Sự dịch chuyển điện tích $\Delta\rho$ di chuyển theo hướng từ màu vàng sang màu trắng. Trong đó (a) σ -NOCV của Fe-B ; (b), (c) π -NOCV của Fe-B . Giá trị năng lượng tính bằng đơn vị kcal.mol ⁻¹	66
Hình 3.7. Phức M-XY và phối tử tự do XY với M là Mo, W; X là C đến Pb, Y là B đến Tl.	68
Hình 3.8. Tối ưu cấu trúc hình học của hệ phức Mo-XB đến Mo-XTl tại mức lý thuyết BP86/def2-SVP (X là C, Si). Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là (°).....	71
Hình 3.9. Orbital phân tử và năng lượng orbital của các orbital phân tử với liên kết σ và liên kết π của hệ phức Mo-SiY với Y là B – Tl tại mức lý thuyết BP86/TZVPP.	77
Hình 3.10. Biểu đồ năng lượng orbital σ và π của phối tử XY (X là C, Si, Ge, Sn, Pb; Y là B đến Tl) tại mức BP86/TZVPP.	78
Hình 3.11. Hệ phức Al-XPh (X là C đến Pb).	86
Hình 3.12. Tối ưu hình học của phức ylidone Al-1C đến Al-1Pb tại mức BP86/SVP. Độ dài liên kết đơn vị là Å; góc liên kết đơn vị là °.....	87

Hình 3.13. Giảm đồ năng lượng phân ly liên kết, D_e [kcal.mol ⁻¹] khi xét (đường màu đỏ) và không xét (đường màu xanh) đến tương tác của các nhóm phân tử trong hệ phức Al-1X	89
Hình 3.14. Các phức (a) Ag-2X và (b) Ag-2X-bis (X là C, Si, Ge)	95
Hình 3.15. Cấu trúc hình học tối ưu của phức đơn nhân Ag-2X (X là C, Si, Ge) ở mức lý thuyết BP86/SVP.....	96
Hình 3.16. Cấu trúc tối ưu của phức đa nhân (Ag-2X) ₂ (X là C, Si, Ge) ở mức lý thuyết BP86/SVP.....	97
Hình 3.17. Năng lượng phân ly liên kết (D_e) của các hệ phức Ag-tetrylene: (A) phức Ag-2X ; và (B) phức (Ag-2X) ₂ (X là C, Si, Ge) được tính toán ở mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.	97
Hình 3.18. Hệ phức a) Ni-XP ; và b) Ni-2X	100
Hình 3.19. Tối ưu cấu trúc hình học của phức ylidone Ni-CP đến Ni-PbP tại mức BP86/SVP. Độ dài liên kết đơn vị là Å; góc liên kết đơn vị là °.	101
Hình 3.20. Tối ưu cấu trúc hình học của phức ylidone Ni-2C đến Ni-2Pb tại mức BP86/SVP. Độ dài liên kết đơn vị là Å; góc liên kết đơn vị là [°].	102
Hình 3.21. Giảm đồ năng lượng phân ly liên kết, D_e [kcal.mol ⁻¹] khi xét (đường màu xanh) và không xét (đường màu đen) đến tương tác của các nhóm phân tử trong hệ phức Ni-XP và Ni-2X (X là C đến Pb).	105
Hình 3.22. Phức đơn nhân và đa nhân của carbene ức chế thụ thể chủ ACE2 với hai thuốc đối chứng: (A) Ag-2C-ACE2 , (B) (Ag-2C) ₂ - ACE2 , (C) Ribavirin-ACE2 , (D) Remdesivir-ACE2	113
Hình 3.23. Phức đơn nhân và đa nhân của carbene ức chế protein 6LU7 với hai thuốc đối chứng (A) Ag-2C-6LU7 , (B) (Ag-2C) ₂ - 6LU7 , (C) Ribavirin-6LU7 , (D) Remdesivir-6LU7	114

DANH MỤC CÁC SƠ ĐỒ

Sơ đồ 1.2. Các kiểu liên kết cộng hóa trị trong phức π -Cp*-Y.	7
Sơ đồ 1.3. Sơ đồ biểu diễn trạng thái liên kết M-YR (Y là B đến Tl) khi orbital p(π) bị electron chiếm.	11
Sơ đồ 1.4. Tổng hợp [(dcpe)Pt(YCp*) ₂] (Y là Al, Ga, In).	13
Sơ đồ 1.5. Phản ứng tổng hợp phức [NHC]-Be.	15
Sơ đồ 1.6. Phản ứng tổng hợp phức nikel(II) carbene.	15
Sơ đồ 1.7. Phản ứng tổng hợp của phức (NHC _{Ph})-VCl ₃ O.	16
Sơ đồ 1.8. Phản ứng của phức dilithiostannole với hợp chất hafnocene dichloride.	22
Sơ đồ 3.1. Biểu diễn tương tác cho-nhận trong hệ phức M-Y (M là Fe, Pd, Pt; Y là B đến Tl) với liên kết σ -cho và liên kết π -cho ngược lại.	63
Sơ đồ 3.2. Liên kết hóa học với sự cho electron ổn định của orbital nguyên tử p tại nguyên tử Y; tương tác π -electron trao đổi; và trạng thái cộng hưởng của sự dịch chuyển electron giữa nguyên tử Y (B đến Tl) của hai dimer (YCp*) ₂ và nguyên tử X (C, Si, Ge, Sn, Pb) trong phối tử ylidone X(YCp*) ₂	83
Sơ đồ 3.3. Tương tác orbital giữa nguyên tử nhóm chính X của phối tử ylidone X(YCp*) ₂ và mảnh kim loại M(CO) ₅ với liên kết σ -cho và π -cho của liên kết cho-nhận trong phức M-XY (M là Mo, W; X là C, Si, Ge, Sn, Pb; và Y là B đến Tl).	84
Sơ đồ 3.4. Mô hình liên kết của liên kết σ -cho và π -cho và cho π ngược lại như các electron π - π được chia sẻ giữa phối tử X(PPh ₃) ₂ với X là C đến Pb và mảnh AlH ₂ ⁺ trong các phức Al-XPPH	93
Sơ đồ 3.5. Sơ đồ đề xuất trạng thái lai hóa của nguyên tử Ni trong phức Ni-XP và Ni-2X (X là C đến Pb).	104
Sơ đồ 3.6. Sơ đồ đề xuất trạng thái liên kết từ mảnh cho X(PH ₃) ₂ and NHX _{Me} đến mảnh nhận Ni(CO) ₂ trong phức ylidone Ni-XP và tetrylene Ni-2X	111

ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong hóa học nói chung và hóa học hữu cơ nói riêng, nhóm hợp chất $X(0)$ của các nguyên tố nhóm 14 (C đến Pb) đang thu hút sự quan tâm, chú ý đặc biệt của các nhà hóa học sau khi phát hiện ra tính chất thú vị của hợp chất $C(0)$ đầu tiên carbodiphosphorane $\{C(PPh_3)_2\}$ trong đó nguyên tử cacbon giữ lại hai cặp electron tự do và tạo liên kết cho nhận với các phối tử L thông qua các tương tác cho nhận $L \rightarrow C \leftarrow L$ trong hợp chất CL_2 (còn gọi là hợp chất carbene) [51], [52], [140], [141]. Ngoài ra, cấu trúc electron và đặc điểm liên kết của hợp chất $C(PPh_3)_2$ và các hợp chất liên quan $C(PR_3)_2$ được làm sáng tỏ bằng các phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ neutron [64]. So sánh với cấu trúc của hợp chất carbene CR_2 có một sự khác biệt rõ ràng, đó là việc chỉ tồn tại một cặp electron tự do trên nguyên tố cacbon, hai electron còn lại đã tham gia tạo thành liên kết với nhóm R ($C-R$) [123]. Mặt khác, tính chất của carbodiphosphorane thường được so sánh với N-heterocyclic carbene (NHC), đây cũng là phối tử trong các phức kim loại chuyển tiếp, trong đó cacbon chỉ còn một cặp electron để tạo thành liên kết trong hợp chất [110].

Đặc biệt, khi mở rộng nguyên tử trung tâm X từ cacbon đến các nguyên tố nặng hơn trong nhóm 14 gọi là ylidone (XL_2) với X là Si đến Pb; L là PR_3 , PPh_3 , PH_3 , NHCs, YCp^* (Y là B đến Tl), cAAC (cAAC là cyclic alkyl amino carbene) và nguyên tử trung tâm X cũng có hai cặp electron được gọi là hợp chất ylidone [50], [83], [111]. Nguyên tử trung tâm X liên kết với hai phối tử L thông qua tương tác cho-nhận ($L \rightarrow X(0) \leftarrow L$) [52], [142]. Đáng chú ý, gần đây các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đã chứng minh sự tồn tại của các hợp chất ylidone như silylone SiL_2 , germylone GeL_2 , stannylone SnL_2 và plumbylone PbL_2 [140], [141]. Hợp chất $X(0)$ là các phối tử cho- σ và các hợp chất $X(0)$ được tổng hợp cho đến nay có cấu trúc và tính chất khá ổn định bởi sự giữ lại hai cặp electron theo quy tắc bát tử [103]. Thật vậy, các nghiên cứu tổng hợp phối tử ylidone XL_2 ($X = Si, Ge$) được thực hiện bởi Mondal và cộng sự, tiếp theo là báo cáo của T. Chu và cộng sự cho hợp chất $Ge(0)$ [27] và Flock cho hợp chất $Sn(0)$ [48]. Một số nghiên cứu lý thuyết cho thấy vai trò

quan trọng của phối tử ylidone đối với sự ổn định của các nguyên tử trung tâm X trong cấu trúc và tính chất điện tử của phối tử ylidone(0) trong phức chất [110], [141]. Phối tử nhận electron π tốt như CO và cAAC rất thích hợp để tạo thành các hợp chất C(0), trong khi orbital π^* của phối tử carbene được liên kết bởi cặp electron π trên nguyên tử trung tâm X [50]. Trong một số trường hợp khi so sánh cấu trúc và tính chất $(cAAC)_2X$ với $(PR_3)_2X$, thì cAAC có khả năng nhận electron π tốt hơn, trong khi đó $(PR_3)_2$ có mức độ cho electron π ngược lại ưu tiên hơn [50]. Một số các nghiên cứu lý thuyết gần đây cho thấy cấu trúc và liên kết hóa học của các nguyên tố chính nhóm 14 trong các phức kim loại chuyển tiếp mang các phối tử ylidone có cấu trúc khá công kênh $[W(CO)_5-\{X(PPh_3)_2\}]$ (X là C đến Pb) [110] có giá trị năng lượng phân ly liên kết tăng theo chiều tăng của khối lượng phân tử nguyên tử X. Trong khi đó hệ phức tetracarbonyl wolfram $(W(CO)_4)$ thể hiện cấu trúc khá đặc biệt và có xu hướng năng lượng phân ly liên kết tương tự, nhưng hệ phức $[W(CO)_4-\{X(PPh_3)_2\}]$ [111] có giá trị năng lượng phân ly liên kết lớn hơn so với hệ phức $[W(CO)_5-\{X(PPh_3)_2\}]$. Trong đó các phối tử ylidone trong hai hệ phức trên luôn có hai cặp electron tự do cho đến kim loại chuyển tiếp. Những kết quả này ngụ ý rằng các nguyên tử trung tâm X của các phối tử trong các phức có thể là một phối tử giàu electron. Trên thực tế, hóa học phối trí của các nguyên tố nhóm 13 ở trạng thái oxy hóa thấp là một chủ đề nghiên cứu chuyên sâu từ việc tổng hợp thành công các phức kim loại chuyển tiếp mới [152], [153]. Một số nhóm hóa trị thấp nhóm 13 diyl YR (Y là Al, Ga, In; R là cyclopentadienyl- C_5H_5 (Cp); pentamethylcyclopentadienyl- $C_5(CH_3)_5$ (Cp*)) đã xuất hiện dưới dạng phối tử carbenoid linh hoạt. Bên cạnh đó, phức của kim loại chuyển tiếp với phối tử YCp* được thực nghiệm và lý thuyết nghiên cứu rộng rãi từ sau khi phức $[(CO)_4Fe-\{AlCp^*\}]$ được Fischer và cộng sự tổng hợp lần đầu tiên vào năm 1997 [163]. Tiếp đó các đồng đẳng kế tiếp của nhóm 13 như là $[(CO)_4Fe-\{YCp^*\}]$ (Y là B, Ga) cũng được báo cáo [32], [78]. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng các phức của kim loại chuyển tiếp kết hợp với phối tử YCp*, như hệ phức của $Fe(CO)_4$ với YCp* (Y là B, Al, Ga) cho thấy tính chất rất thú vị, vì YCp* đóng vai trò là phối tử cho electron và góp phần ổn định về mặt không gian khi kết hợp với nguyên tử Fe [19], [81], [152]. Hơn nữa, khi kết hợp hai nhóm YCp* (Y là Al, Ga, In) với kim loại

chuyển tiếp như Pt được nghiên cứu bởi G. Frenking và cộng sự cho thấy phức có cấu trúc tứ diện, dimer YCp^* đóng vai trò quan trọng trong sự phân cực và độ bền của liên kết Pt-Y, góp phần vào sự ổn định phức [161], [162].

Ngoài ra, phức của hợp chất Cp^* với kim loại chuyển tiếp W cũng có nhiều ứng dụng trong xúc tác, cụ thể là nghiên cứu của Kühn và cộng sự [168] về phức carbonyl $Cp^*M(CO)_3R$ (M là Mo, W; R là ankyl) là xúc tác trong phản ứng epoxy hóa các olefin. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, hoạt tính xúc tác trong phức wolfram là cao nhất trong các phản ứng epoxy hóa olefin đã được báo cáo gần đây [168].

Năm 2010, Frenking đã đề xuất một nhóm carbones mới CL_2 , khi L là nhóm 13 diyl YCp^* (Y = B đến Tl) gọi là carbodiylide [83]. Nghiên cứu lý thuyết cho thấy phối tử 13-diyl YR cho điện tử qua liên kết σ và nhận electron qua liên kết π . Sự cho liên kết σ và π của các phối tử YCp^* là yếu tố thích hợp để ổn định nguyên tử cacbon trong phối tử $C(YCp^*)_2$ [83]. Thêm vào đó các hợp chất chứa kim loại chuyển tiếp được coi là đối tượng hấp dẫn vì tính linh hoạt của chúng trong việc hình thành liên kết mới trong hệ phức.

Mặt khác, năm 2004, Youngs và cộng sự báo cáo việc sử dụng NHC-AgCl đầu tiên như là tác nhân kháng khuẩn [97]. Bên cạnh đó, các phức $ClAg-NHC$ được tìm thấy có đặc tính kháng sinh và chống ung thư [43]. Kết quả cho thấy sự cải thiện đáng kể về khả năng ứng dụng sinh học, đặc biệt là trong điều trị lâm sàng, tăng lên với sự hình thành phối trí phối tử kim loại [5], [63].

Tuy nhiên, các phức chứa kim loại chuyển tiếp kết hợp phối tử ylidone đến nay vẫn chưa được khảo sát một cách chi tiết và bài bản về cấu trúc và tính chất. Bên cạnh đó, những nghiên cứu gần đây đã đưa ra khẳng định rằng, phối tử ylidone không chỉ áp dụng đối với C như một nguyên tử trung tâm, mà còn có thể được mở rộng đối với các nguyên tố trong nhóm 14 vì chúng là những chất xúc tác tuyệt vời trong các phản ứng hóa học khác nhau. Nhưng đến thời điểm hiện tại, vẫn chưa có nhiều các nghiên cứu mở rộng cho các đồng đẳng sau C đối với phối tử ylidone bởi trở ngại về tính chất, cấu trúc, và kích thước của phân tử đã thay đổi đáng kể. Một vấn đề nữa là đến nay, vẫn chưa có một tập cơ sở dữ liệu hoàn hảo từ các tính toán lý thuyết trước đó nhằm định hướng cho nghiên cứu thực nghiệm. Ở Việt Nam, thì hiện tại chỉ có các

báo cáo của T. A. N. Nguyen [110-114] về cacbon(0) và đồng đẳng của nó có cấu trúc được cho là có thể áp dụng cho các mô phỏng với hợp chất chứa Cp*. Thực tế hiện nay là chưa có nhóm nghiên cứu nào về hợp chất Cp* và ylidone(0) cũng như những ứng dụng của chúng được thực hiện tại các phòng thí nghiệm ở Việt Nam.

Đồng thời, chúng tôi cũng muốn sử dụng mô phỏng docking để dự đoán về mặt lý thuyết khả năng ức chế của **Ag-2C** và **(Ag-2C)₂** đối với cả ACE2 và 6LU7 trên SARS-CoV-2. Ngoài ra, vì ribavirin và remdesivir là hai thuốc đặc trị đã được báo cáo về hiệu quả đối với SARS-CoV-2, nên cũng được đưa vào nghiên cứu như là tài liệu tham khảo so sánh về hiệu quả của các phức carbene.

Chính từ thực tế trên, chúng tôi đề xuất đề tài nghiên cứu trong luận án này là: ***“Nghiên cứu cấu trúc và tính chất của hệ phức nhóm 13 diyl và 14 ylidone bằng tính toán hóa lượng tử”***.

Mục tiêu nghiên cứu

- Nghiên cứu cấu trúc và các tính chất đặc trưng của các hệ phức chứa phối tử linh hoạt YCp*, X(YCp*)₂, XPh₃, NHX.
- Mô phỏng docking khả năng ức chế của NHC-AgCl và (NHC-AgCl)₂ đối với cả ACE2 và 6LU7.

Những đóng góp mới của luận án

Các kết quả nghiên cứu trong luận án này là lần đầu tiên được thực hiện tại Việt Nam, đã thu được một số kết quả mới như sau:

- Tập hợp hệ thống các dữ liệu về cấu trúc với trạng thái năng lượng thấp nhất của các hệ phức tạo bởi các phối tử tự do và hợp chất: nhóm 13 diyl YCp* và nhóm 14 ylidone X(YCp*)₂; nhóm 14 ylidone và tetraylene: X(PR₃)₂, (NHX)₂; và hợp chất Mo(CO)₅, W(CO)₅, AlH₂⁺, Ni(CO)₂, AgCl ... với Y là B đến Tl, X là C đến Pb.
- Kết quả về sự biến thiên năng lượng phân ly liên kết khi xét DFT-D3 (kcal.mol⁻¹) và không xét DFT-De (kcal.mol⁻¹) đến tương tác phân tán đối với hệ phức nhóm 13 diyl YCp* và phức ylidone X(YCp*)₂ tăng dần theo chiều tăng của nguyên tử khối Y và X. Tuy nhiên, khi so sánh hệ ylidone và tetraylene kết hợp với Ni(CO)₂, cho thấy sự tương tự nhau trong xu hướng năng lượng phân ly liên kết, giảm dần khi nguyên tử khối của X càng tăng.

- Kết quả về dạng năng lượng điển hình (năng lượng tương tác nội tại, năng lượng phân ly liên kết, năng lượng tương tác tĩnh điện, ...), đồ thị mô phỏng các mẫu orbital liên kết hóa trị (NOCV pairs) mô tả trạng thái dịch chuyển điện tử giữa các mảnh của phức chất và so sánh các hệ phức về cấu trúc, tính chất.
- Đề nghị cơ chế hình thành cấu trúc và tính chất của các hệ phức nghiên cứu.
- Kết quả mô phỏng ức chế protein ACE2 và 6LU7 của SARS-CoV-2 bằng hệ phức AgCl-NHX và $(\text{AgCl-NHX})_2$ cho thấy hiệu quả rất tốt khi so sánh với hai thuốc ribavirin và remdesivir. Từ đây cho thấy tiềm năng ứng dụng vào y học của các hệ phức tetraylene rất khả quan trong tương lai.

Cấu trúc của luận án

Luận án được bố cục như sau:

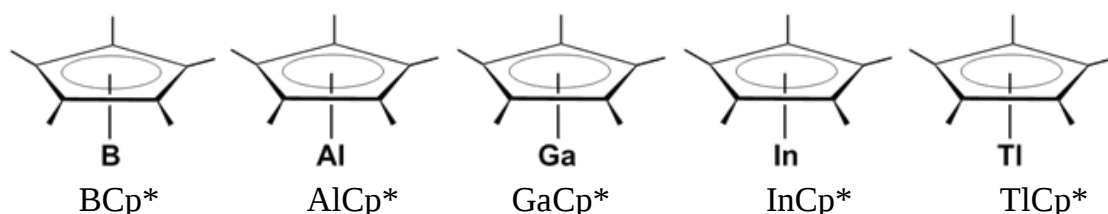
- Đặt vấn đề
- Chương 1: Tổng quan tài liệu
- Chương 2: Nội dung và phương pháp nghiên cứu
- Chương 3: Kết quả và thảo luận
- Kết luận chính của luận án
- Các công trình đã công bố liên quan đến luận án
- Tài liệu tham khảo
- Phụ lục

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. PHỐI TỬ NHÓM 13 DIYL

1.1.1. Giới thiệu

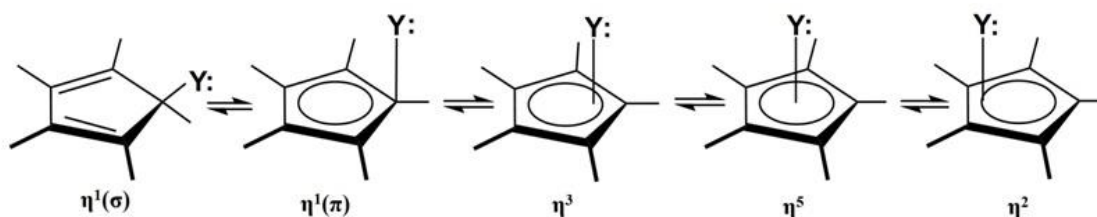
Các nghiên cứu về nhóm 13 diyl YCp^* (Y là B đến Tl; Cp^* = pentamethylcyclopentadienyl (C_5Me_5)) (Hình 1.1) đã được quan tâm nghiên cứu về thực nghiệm và lý thuyết một cách rộng rãi [32], [161]. Mở đầu là thành công của Schnöckel khi tiến hành tổng hợp phối tử $AlCp^*$ vào năm 1991 [42]. Tiếp đó, Haaland đã trình bày về cấu trúc phân tử $AlCp^*$ [62] và Jutzi đã tổng hợp được $GaCp^*$ thông qua quá trình dehalogen hóa [79], [80].



Hình 1.1. Phối tử YCp^* (Y là B đến Tl).

1.1.2. Cấu trúc và tính chất của Cp^* trong nhóm 13 diyl

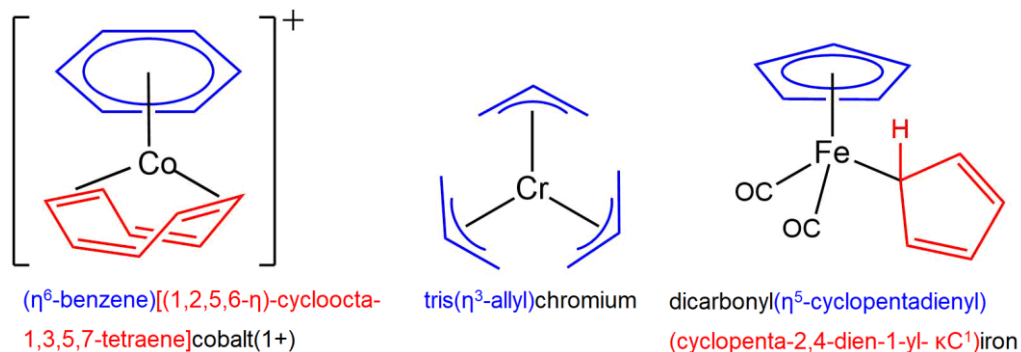
Liên kết chính trong các hợp chất nguyên tố nhóm chính YCp^* chủ yếu là liên kết cộng hóa trị. Các cấu trúc σ và π trong Hình 1.3 sẽ được thảo luận để làm rõ hơn tính chất của hợp chất này.



Hình 1.2. Các kiểu liên kết giữa nguyên tố Y và Cp^* (Y là B đến Tl).

Các nguyên tử nhóm chính tương tác với Cp^* theo nhiều hình thức khác nhau về vị trí của phân tử đối với vòng ngũ giác 5C (Hình 1.3) [81]. Tính chất đặc biệt của liên kết giữa kim loại và các hydrocarbon không no theo kiểu “góc khối” thông qua các electron π đòi hỏi phải tuân thủ quy ước eta (η) [66]. Trong danh pháp 'hapto' này, số nguyên tử liên kề nhau trong phối tử phối trí với kim loại (hapticity của phối

tử) được biểu thị bằng ký hiệu trên bên phải của biểu tượng eta, ví dụ: η^3 ('eta ba' hoặc 'trihapto'). Thuật ngữ η được thêm vào làm tiền tố cho tên phối tử hoặc vào phần đó của tên phối tử thích hợp nhất để biểu thị kết nối với các vị trí nếu cần.



Hình 1.3. Minh họa một số hợp chất sử dụng thuật ngữ η .

Lưu ý rằng phối tử phổ biến η^5 -C₅H₅, đúng là η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-ido, cũng được đặt tên là η^5 -cyclopentadienido hoặc η^5 -cyclopentadienyl [66]. Khi cyclopenta-2,4-dien-1-ido phối trí với một nguyên tử cacbon thông qua liên kết σ , một số hạng κ được thêm vào để cho biết rõ ràng về liên kết đó (Hình 1.4). Từ đây kiểu liên kết trong hợp chất YCp* có thể thay đổi từ liên kết ion đến liên kết cộng hóa trị, tức là từ η^5 tới η^3 hoặc η^2 , vì vậy sự điều chỉnh trạng thái tồn tại và dạng liên kết tại nguyên tử trung tâm Y có thể thực hiện được với sự điều chỉnh cao [81].

- Cấu trúc π -Cp* trong nhóm 13 diyl

Các kiểu liên kết cộng hóa trị trong phức π -Cp*-Y (Sơ đồ 1.2) với mỗi mảnh Y là cô lập và tồn tại các cặp electron độc lập [77].

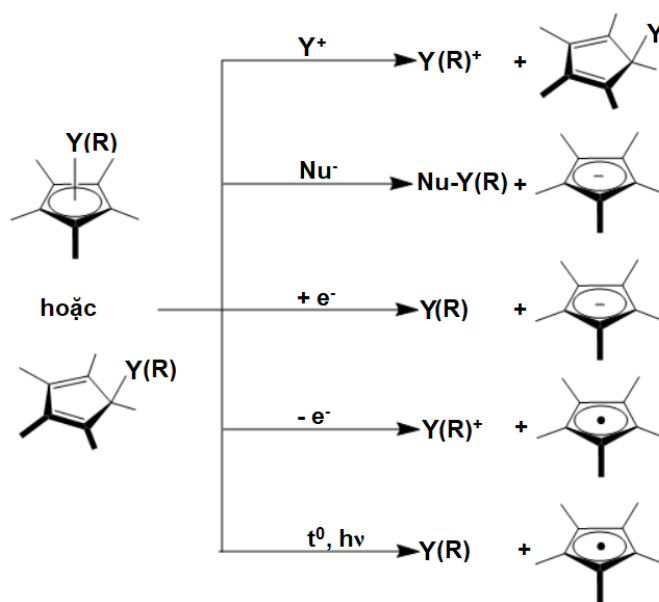
Loại	I	II	III	IV
η	5	2/3	5	2/3

Sơ đồ 1.1. Các kiểu liên kết cộng hóa trị trong phức π -Cp*-Y.

Trong phức $\eta^5\text{-Cp}^*$ loại I, mảnh Y tương tác với 5 electron π từ đơn vị Cp^* tạo ra trạng thái bát tử tại nguyên tố trung tâm tương ứng. Các phức như vậy được xem như nido-clusters theo quan niệm của Wade, Williams và Rudolph [157]. Trong các phức $\eta^2\text{-Cp}^*$ loại II chỉ cần 3 electron π cho tương tác Y-Cp^* , kết quả là liên kết Y-Cp^* tương đối yếu. Tương tự “đếm electron” có thể giải thích liên kết trong phức loại III và IV. Để hiểu rõ hơn về trạng thái electron thực cần dựa vào các tính toán lý thuyết hiện đại [77]. Điều quan trọng cần lưu ý là thông tin cấu trúc về các phức loại II và IV phụ thuộc vào dữ liệu cấu trúc tinh thể.

- Khả năng phản ứng liên quan đến nhóm Cp^*

Đối với ngành tổng hợp hóa, các hợp chất Cp^* với các nguyên tố thuộc phân nhóm chính là các chất chuyển Cp^* tốt trong các phản ứng hoán vị [81]. Các chất chuyển Cp^* được sử dụng thường xuyên nhất với tính ái nhân giảm dần của anion Cp^* : KCp^* , NaCp^* , LiCp^* , MgCp^*_2 , TlCp^* , Me_3SnCp^* và Me_3SiCp^* [81].

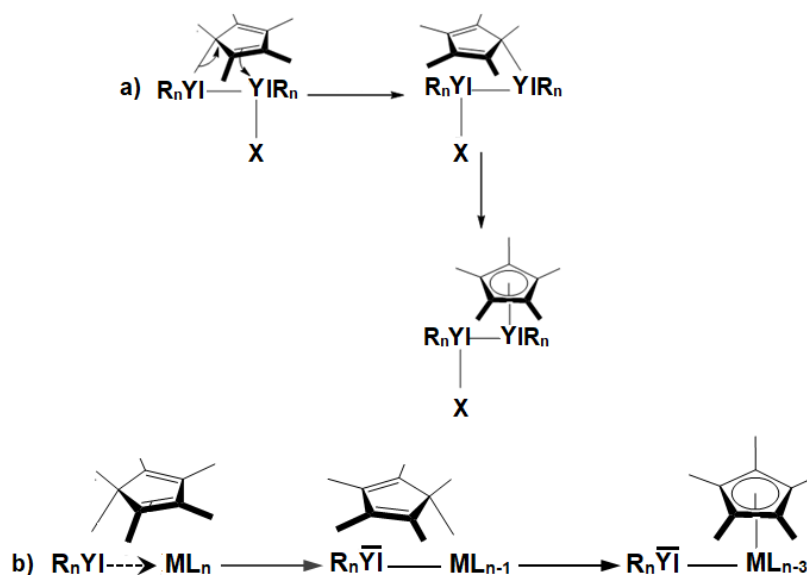


Hình 1.4. Các phản ứng của hợp chất chứa liên kết $\text{Cp}^*\text{-Y}$.

Khả năng phản ứng của $\text{Cp}^*\text{-Y}$ thú vị không chỉ từ khả năng chuyển điện tử của vòng liên hợp Cp^* , mà còn liên quan đến đặc tính hóa học của hệ phức khi thay đổi các nguyên tố hóa học trong nhóm chính. Điều quan trọng là nhóm Cp^* được xem như là chất làm ổn định động học và nhiệt động lực học, mặt khác nó hoạt động như một nhóm thế linh hoạt trong các phản ứng tổng hợp hữu cơ. Các anion Cp^{*-} cũng

như gốc Cp^* tự do [35] là những phân tử khá ổn định, do đó dễ dàng bị tách ra trong những điều kiện thí nghiệm nhất định.

Các hợp chất σ - hoặc π - $\text{Cp}^*\text{-Y}$ có thể phản ứng với các nhóm ái điện tử, ái nhân dưới tác dụng của nhiệt hoặc ánh sáng (Hình 1.6). Trong phản ứng với các electrophile Y^+ , một anion Cp^{*-} đã rời đi để tạo liên kết $\text{Cp}^*\text{-Y}$ trung hòa điện tích và cation Y(R)^+ [81]. Trong phản ứng với các nucleophile Nu^- , sự thay thế anion Cp^{*-} diễn ra và hình thành hợp chất dạng NuY(R) . Anion Cp^{*-} bị khử và tách ra dẫn đến hình thành sản phẩm khử Y(R) . Bên cạnh đó, quá trình oxy hóa electron độc thân, gốc Cp^* bị tách ra và hình thành cation Y(R)^+ ; gốc Cp^* tự do hợp thành $(\text{Cp}^*)_2$ hoặc thực hiện phản ứng dưới sự chuyển hydro để tạo ra Cp^*H và tetramethylfulvene (TMF) [35]. Dưới tác dụng của nhiệt hoặc ánh sáng, quá trình loại bỏ gốc Cp^* diễn ra để lại Y(R) có khả năng phản ứng cao, đồng thời là tác chất của các phản ứng tiếp theo.



Hình 1.5. Các dạng tồn tại và cơ chế trong chuỗi phản ứng có Cp^* .

Một chuỗi phản ứng khác dựa trên đặc tính nhóm xuất của nhóm thế Cp^* trong các hợp chất cộng hóa trị Y-Cp^* được mô tả trong Hình 1.7-(a). Trong khi một nhóm Cp^* di chuyển đến một nguyên tố trung tâm bên cạnh thì một nhóm thế từ nguyên tố đó lại di chuyển trở lại trung tâm nhóm thế Cp^* trước đó [116]. Một quá trình chuyển đổi Cp^* khác cũng được trình bày trong Hình 1.7-(b). Trong phân tử $\text{Cp}^*\text{Y(R)}_n$ kết

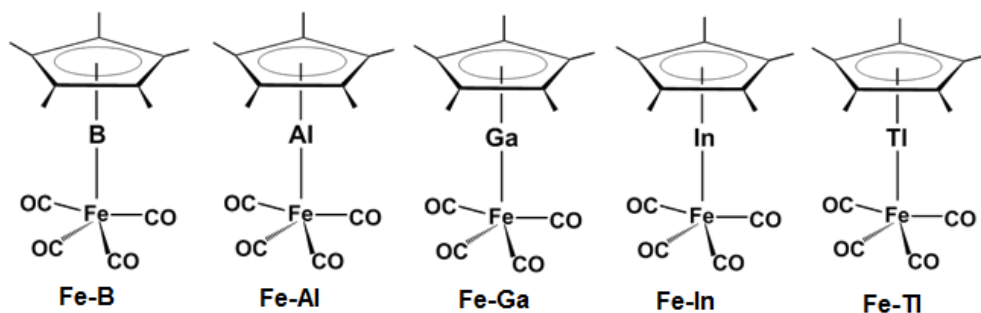
hợp với một kim loại chuyển tiếp, nhóm thế Cp^* có thể di chuyển đến vị trí phối tử còn trống tại nguyên tử kim loại trung tâm. Do đó, liên kết σ Cp^*-M (M : nguyên tử kim loại chuyển tiếp) hình thành có thể sắp xếp lại thành liên kết π với việc loại bỏ hai phối tử L . Trong quá trình này, liên kết phối trí $Y \rightarrow M$ chuyển thành liên kết cộng hóa trị $Y-M$ [116].

Cuối cùng, một thuộc tính quan trọng khác đáng chú ý của Cp^* trong các hợp chất Cp^*-Y là: trong chuỗi phản ứng, phối tử $\pi-Cp^*$ có thể dễ dàng sắp xếp lại thành một liên kết σ và π ngược lại, do đó cho phép thay đổi điện tử và không gian tại nguyên tử trung tâm Y . Tất cả các đặc tính được mô tả trên đây làm cho Cp^* trở thành một phối tử hoặc nhóm thế có tính linh hoạt cao [116].

1.1.3. Phức kim loại chuyển tiếp với nhóm 13 diyl

1.1.3.1. Giới thiệu về phức kim loại chuyển tiếp với nhóm 13 diyl

Các nghiên cứu lý thuyết đã chỉ ra rằng các phối tử nhóm 13 diyl YCp^* là một nhóm thế cho σ mạnh và nhận π yếu hơn nhiều so với phân tử CO [152], [153]. Điều này làm cho phối tử nhóm 13 diyl YCp^* trở thành phối tử tiềm năng khi kết hợp với các nguyên tố kim loại chuyển tiếp có hai electron ở lớp ngoài cùng và các phân lớp bên trong (d hoặc f) cùng với các electron độc thân và nhiều orbital trống, nhiều trạng thái oxy hóa và tham gia tạo liên kết phối trí với các phối tử nên dễ hình thành nên các phức chất bền. Xuất phát từ thực tiễn đó, các nghiên cứu về phức kim loại chuyển tiếp với nhóm 13 diyl ra đời. Năm 1997, phức $[(CO)_4Fe-AlCp^*]$ được Fischer và cộng sự tổng hợp lần đầu tiên [18], [161].

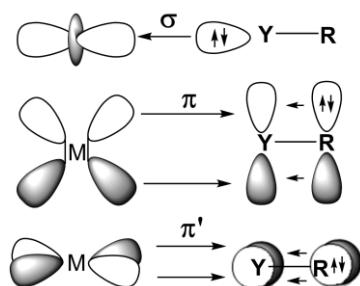


Hình 1.6. Phức $[(CO)_4Fe-YCp^*]$ (Y là B – Tl).

Một năm sau, Cowley tiến hành nghiên cứu về cấu trúc, tính chất và tổng hợp nên phức borylene $[(\text{CO})_4\text{Fe-BCp}^*]$ [19]. Tiếp đó đồng đẳng kế tiếp của nhóm 13 như là $[(\text{CO})_4\text{Fe-GaAr}^*]$ cũng được công bố [18]. Hơn nữa, các nghiên cứu gần đây của phức sắt với nhóm 13 diyl cho thấy phối tử YCp^* (Y là B đến Tl) đóng vai trò là phối tử cho electron và góp phần ổn định về mặt không gian khi kết hợp với Fe [80], [153]. Hình 1.8 đưa ra hình minh họa về phức $[(\text{CO})_4\text{Fe-YCp}^*]$ (Y là B đến Tl).

1.1.3.2. Tính chất của phức kim loại chuyển tiếp với nhóm 13 diyl

Phân tích cấu trúc và tính chất của phức $[(\text{CO})_4\text{Fe-YCp}^*]$ với các liên kết M-YR (M là kim loại chuyển tiếp, Y là các nguyên tố nhóm 13) [152] được đưa ra trong Sơ đồ 1.3. Cần phải có sự cho liên kết σ từ cặp electron chưa tham gia liên kết của nguyên tử Y mang điện tích dương vào trong các orbital nguyên tử σ của nguyên tử kim loại chuyển tiếp, việc cho ngược lại liên kết π từ M đến YR (M-YR) thì không đáng kể vì Y có độ âm điện nhỏ. Quá trình cho ngược lại liên kết π từ M đến YR (M-YR) rất có thể sẽ cạnh tranh với quá trình cho liên kết π từ R về Y (Y-R) khi R có một hoặc hai orbital $p(\pi)$ đã bị electron chiếm (Sơ đồ 1.3). Điều này rất quan trọng cho việc tìm hiểu trạng thái liên kết của các phức đối với các nguyên tố M và Y, và đặc biệt là các nhóm thế R khác nhau.



Sơ đồ 1.2. Sơ đồ biểu diễn trạng thái liên kết M-YR (Y là B đến Tl) khi orbital $p(\pi)$ bị electron chiếm.

Một nghiên cứu phân tích điện tích phân hủy (CDA) của phức $[(\text{CO})_4\text{Fe-AlCp}]$ chỉ ra rằng sự cho liên kết σ Fe-Al mạnh hơn rất nhiều so với sự cho ngược lại liên kết π Fe-Al trong cùng một hợp chất cụ thể [94]. Tuy nhiên, cũng phương pháp phân tích đó đối với phức $[\text{Ni}(\text{YMe}_3)_4]$ (Y là B đến Tl) cho thấy sự cho ngược lại liên kết π khá mạnh. Nguyên nhân có thể vì phức $[(\text{CO})_4\text{Fe-AlCp}^*]$ có nhóm YR với $\text{R} = \text{Cp}$

là chất cho liên kết π mạnh, trong khi đó phức $[\text{Ni}(\text{YMe}_3)_4]$ có $\text{R} = \text{CH}_3$ không có tính chất này [152], [153].

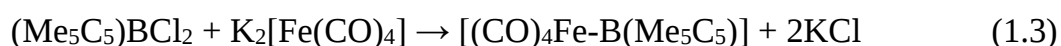
Nghiên cứu về phức $(\text{dcpe})\text{Pt}(\text{YCp}^*)_2$ với dcpe là bis(dicyclohexylphosphino) ethane và Y là Al, Ga [161] cho thấy hai yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến trạng thái liên kết trong hợp chất nhóm 13 diyl: phối tử L tại nguyên tố kim loại chuyển tiếp M và các nhóm R tại nhóm 13 diyl $[\text{L}_n\text{M}(\text{YR})_m]$ và chấp nhận sự thay đổi phân bố điện tích và cường độ liên kết trong một phạm vi bất thường [161]. Ảnh hưởng mạnh nhất có thể được chỉ định cho các phối tử carbonyl π -acid, cạnh tranh hiệu quả với các phối tử YR trong các hợp chất tương ứng $[(\text{CO})_n\text{M}-\text{YR}]$.

1.1.3.3. Các phản ứng tổng hợp phức kim loại chuyển tiếp với nhóm 13 diyl

Năm 1997, Weiss và cộng sự đã tổng hợp phức $[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{AlCp}^*]$ bằng cách xử lý dung dịch $[\{\text{Cp}^*\text{AlCl}_2\}_2]$ trong toluen cùng với lượng $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})]_4$ ở -30°C trong vài tuần với hiệu suất chỉ khoảng 10-20 % [163]. Sản phẩm thu được là một hợp chất không màu.



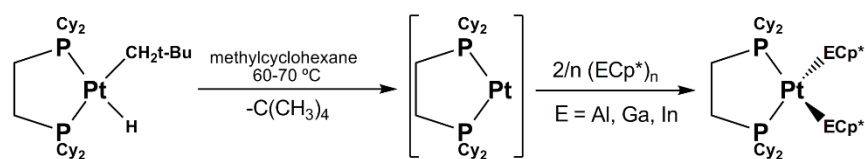
Một năm sau đó, Cowley và cộng sự đã tiến hành thí nghiệm từ 1,69 g $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{BCl}_2$ và 1,92 g $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ trong 60 ml toluen ở -78°C . Sau đó làm ấm đến -25°C và lọc thu được phức $[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{B}(\text{Me}_5\text{C}_5)]$ [32].



Cũng trong năm này, Jutzi và cộng sự tổng hợp phức sắt $[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{GaCp}^*]$ [78] bằng cách sử dụng $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ và GaCp^* trong n-hexan.



Các phức $[(\text{dcpe})\text{Pt}(\text{ECp}^*)_2]$ (E là Al (1), Ga (2), In) [161], [162] được tổng hợp định lượng theo Sơ đồ 1.4 (được xác định trên cơ sở quang phổ NMR) và có thể được kết tủa bằng cách bay hơi chậm dung dịch toluen hoặc làm nguội dung dịch phức trong pentan dưới dạng tinh thể màu vàng (khoảng 45–50% hiệu suất thực tế của các hợp chất tinh khiết phân tích).



Sơ đồ 1.3. Tổng hợp $[(dcpe)Pt(YCp^*)_2]$ (Y là Al, Ga, In).

1.1.3.4. Một số ứng dụng của phức kim loại chuyển tiếp với nhóm 13 diyl

Năm 2008, Erlandsson đã nghiên cứu ứng dụng của phức pentamethylcyclopentadienyl-iridi (III) với phối tử pyridylamino là xúc tác cho các phản ứng bất đối xứng Dienl-Ander [79]. Cùng năm này, nhóm nghiên cứu của Bouziane sử dụng pentamethylcyclopentadienyl ruthenium $[RuCp^*(CH_3CN)_3][PF_6]$ như một chất xúc tác hiệu quả cho quá trình đồng phân redox rượu allylic thành các hợp chất carbonyl [21].

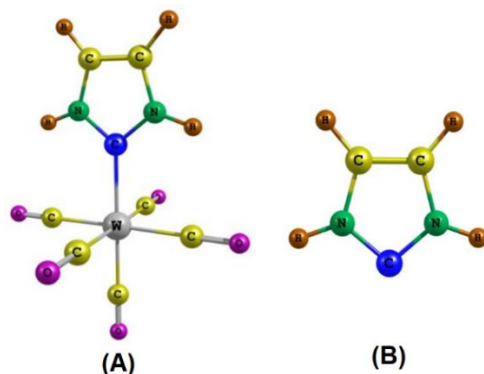
Năm 2010, Ishio và cộng sự đã nghiên cứu về xúc tác có tính linh hoạt cao của phức sắt với phối tử Cp^* . Sự trao đổi electron mạnh của các phối tử làm tăng quá trình xúc tác tạo sản phẩm. Họ tập trung vào phức $[Cp^*Fe(CO)(L^{phos})Br]$. Phối tử Cp^* tăng cường hoạt động xúc tác, do đó $[Cp^*Fe(CO)(L^{phos})Br]$ được điều chế bởi $Cp^*Fe(CO)_2Br$ với phosphine trong chiếu xạ tia UV. Cho thấy chất này hoạt động rất mạnh và hiệu quả xúc tác rất tốt [75].

1.2. PHỐI TỬ TETRYLENE

1.2.1. Giới thiệu

Vào năm 1968, Öfele và Wanzlick lần đầu tiên kết hợp kim loại với carbene (NHC) từ muối imidazolium $[(CH)_2N(NH)CH]$. Sau đó, nhóm nghiên cứu của Lappert tiếp tục nghiên cứu tổng hợp phức NHC từ các olefin giàu electron. Tuy nhiên, phải đến năm 1991, khi Arduengo lần đầu tiên tách được carbene tự do, phối tử này mới được nghiên cứu rộng rãi hơn. NHC là hợp chất mà trên nguyên tử trung tâm cacbon còn một cặp electron tự do, hai electron còn lại đã tham gia tạo thành liên kết với $R(C-R)$ [148]. Vì thế, NHC thuộc loại hợp chất C(II). Hình 1.8 đưa ra hình ảnh minh họa về cấu trúc của NHC. Một điều cần lưu ý là khi NHC liên kết với kim loại làm cho nó trở thành một phối tử rất linh hoạt. Liên kết giữa NHC với kim loại chủ

yếu là thông qua việc cho liên kết σ của cặp electron tự do của carbene đến kim loại [57].



Hình 1.7. Phức của N-heterocyclic carbene (A) và phối tử NHC (B).

Bên cạnh đó, những nghiên cứu lý thuyết gần đây chỉ ra rằng hợp chất NHC không chỉ áp dụng đối với cacbon như một nguyên tử trung tâm, mà còn có thể được mở rộng đối với nhóm 14 ở dạng NHX gọi là **tetrylene** với nguyên tử trung tâm X là C, Si, Ge, Sn, Pb [110]. Các phối tử tetrylene khác trong nhóm 14 như silylene, germylene, stannylene, và plumbylene cũng có thể hoạt động như phối tử cho liên kết σ và nhận liên kết π đến kim loại chuyển tiếp do một cặp electron độc thân và orbital p trống tại nguyên tử Si, Ge, Sn hoặc Pb [141].

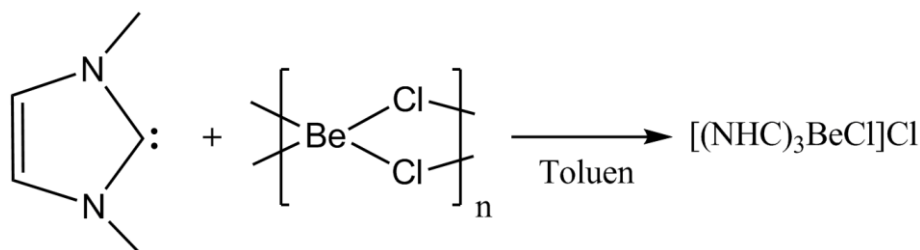
1.2.2. Tính chất

1.2.2.1. NHC là chất thuần túy cho liên kết σ

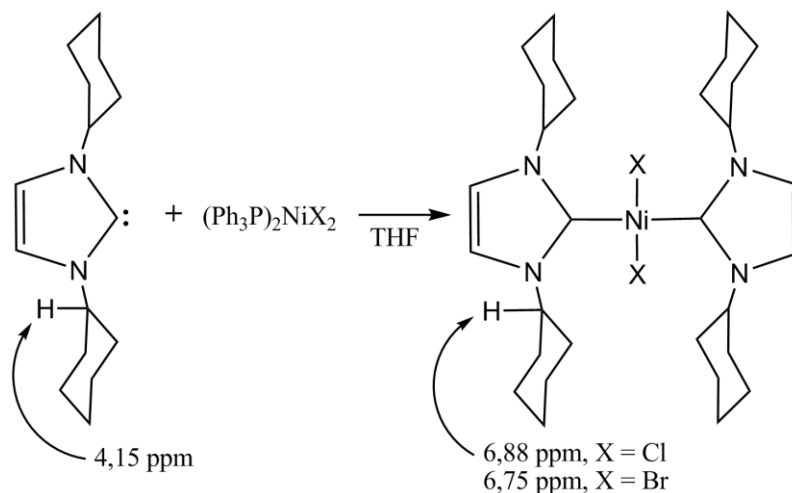
Vòng NHC liên kết với nguyên tử cacbon trung tâm cho thấy ít xảy ra khả năng cho liên kết π ngược lại, chính điều này giúp khẳng định nó chủ yếu cho liên kết σ [40]. Phức chứa phối tử NHC kết hợp với các nguyên tử nhóm chính hoặc kim loại đất hiếm có thể xem như các phức cho–nhận, giống như phức của amoniac và ete [54]. Các nguyên tố Mg [135], B [156], Al [7], Ga [89], Tl [106], Si [20] đều tạo phức bền với phối tử carbene NHC.

Ví dụ: xét phức của NHC với hợp chất của Be. $[-\text{BeCl}_2-]$ là một trong những acid Lewis mạnh nhất được biết đến ở dạng Be^{2+} [164]. Sơ đồ 1.5 là phản ứng tạo phức giữa hợp chất của Be với phối tử NHC [70]. Phân tích trạng thái liên kết của phức NHC-Be cho thấy mật độ electron của orbital p (π) của carbenes là yếu tố chính trong việc tách phức carbene [55].

Sự cho electron mạnh mẽ của nguyên tử nitơ vào liên kết carbenes-kim loại cũng được đề xuất trong phức của kim loại chuyển tiếp. Ví dụ, trong phức bis(NHC)nikel(II), tín hiệu trên phổ NMR tương ứng với proton của α -CH tại vòng cyclohexyl (Sơ đồ 1.6) khi dịch chuyển hơn 2 ppm so với phân tử tự do carbenes [69]. Điều này có thể giải thích là vì tính dị hướng của vòng imidazolium $(CH)_2N(NH)CH$.



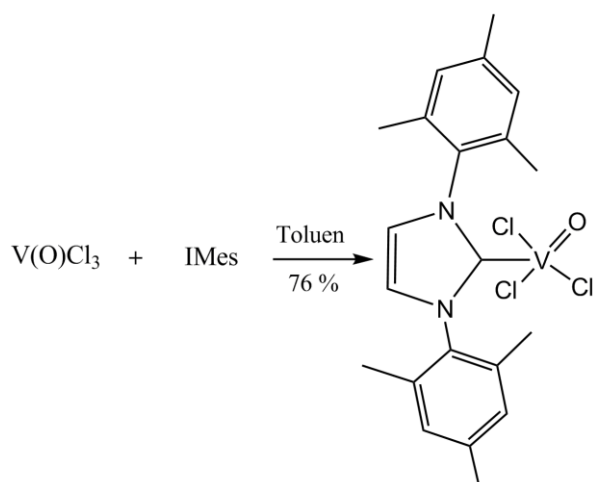
Sơ đồ 1.4. Phản ứng tổng hợp phức [NHC]-Be.



Sơ đồ 1.5. Phản ứng tổng hợp phức nikel(II) carbene.

1.2.2.2. Tầm quan trọng của liên kết π trong phức chứa NHC

Nhiều công bố gần đây đã đề xuất các orbital ở trạng thái cơ bản và ở trạng thái kích thích (π , π^*) còn trống trên vòng NHC có đóng góp đáng kể vào liên kết NHC-kim loại [40]. Vào năm 1975, có một báo cáo về sự tồn tại của liên kết π cho ngược lại trong phức Ru(II) với liên kết cacbon-xanthine [28]. Những tương tác tương tự đã được công bố tiếp theo đó, như sự tách riêng phức vanadi triclo-oxo NHC (Sơ đồ 1.7) [1].



Sơ đồ 1.6. Phản ứng tổng hợp của phức (NHC_{Ph})-VCl₃O.

1.2.3. Tính toán lý thuyết của phức kim loại chuyển tiếp với NHC

Một số nghiên cứu lý thuyết đã được thực hiện liên quan đến phức NHC với các kim loại chuyển tiếp nhóm 11 [17], [74], [108]. Cụ thể, độ mạnh liên kết C–M (M là Au, Cu, Ag) được sắp xếp như sau NHC-Au > NHC-Cu > NHC-Ag. Tuy liên kết của NHC với Ag được tính toán là yếu nhất trong dãy trên thì nhìn chung, liên kết của NHC với Ag vẫn khá mạnh [17]. Frenking, khi phân tích các liên kết, đã cho thấy sự phân bố của các orbital liên quan trong phức của NHC và các kim loại chuyển tiếp. Phân tích này phù hợp với các orbital liên kết của Ag(I) là thuộc kiểu orbital d_{z^2} đã đủ electron còn orbital s vẫn còn trống [17]. Điều này phù hợp với lực đẩy Coulomb từ các cặp electron tự do đến orbital lai hóa của NHC.

Đồng thời, Frenking cũng cho rằng liên kết giữa carbene và M (với M là Cu, Ag, Au) chủ yếu là liên kết ion, các tương tác cộng hóa trị là không đáng kể. Ziegler và Rauk khi phân tích phức [NHC-AgCl] cho biết liên kết chủ yếu là liên kết tĩnh điện [108]. Năng lượng ổn định từ tương tác orbital sử dụng phương pháp phân tích của Ziegler và Rauk cho kết quả khoảng 70% là liên kết σ và 30% là liên kết π . Điều này chứng tỏ liên kết π đóng góp một phần khá quan trọng trong hệ phức. Các liên kết π trong phức NHC với Ag được tính toán là có sự cho liên kết π khá lớn [74].

Sự cho liên kết π của nguyên tử nitơ với orbital p trống tăng theo sự tạo phức với nhóm kim loại chuyển tiếp. Điều này là do sự đóng góp của mật độ electron từ

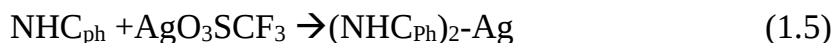
hoạt tính kháng khuẩn của phức NHC-Ag với dẫn xuất từ 1-benzyl-3-tert-butylimidazole [128]. Sau đó đến Gurbuz chỉ ra phức imidazolidin-2-ylidene bạc có hoạt tính kháng khuẩn hiệu quả chống lại một loạt vi khuẩn và nấm [115]. Mặt khác, đối với một số bệnh ung thư vẫn không có phương pháp điều trị nào hiệu quả hoặc phương pháp điều trị rất khắc nghiệt gây tổn hại lớn đến cơ thể người bệnh. Cụ thể là phương pháp điều trị cho bốn dạng ung thư gây tử vong nhiều nhất ung thư phổi, đại trực tràng, vú và dạ dày [22]. Tình trạng này đòi hỏi sự phát triển của thuốc chống ung thư ít tổn hại đến cơ thể bệnh nhân và hiệu quả hơn. Gần đây, các phức NHC-Ag đã được công bố là có hoạt tính chống ung thư, Young nghiên cứu về hoạt tính kháng ung thư của phức NHC-Ag có nguồn gốc từ 4,5-dichloro-1H-imidazole chống lại các tế bào ung thư ở người như OVCAR-3 (buồng trứng), MB157 (vú), và HeLa (cổ tử cung) [96]. Những phức bạc này được chứng minh là ổn định và có thể được tổng hợp một cách hiệu quả. Tacke nghiên cứu hoạt động chống ung thư và kháng khuẩn của các phức bạc p-methoxybenzyl-, p-cyanobenzyl- hoặc benzyl N-heterocyclic. Tất cả các phức Ag-NHC đã cho thấy hoạt động chống ung thư và kháng khuẩn khá cao [117]. Sau đó, Matthias Tacke [118] cũng tổng hợp dẫn xuất bạc acetate NH-nitrobenzyl có hoạt tính kháng khuẩn. Các hợp chất này đã được thử nghiệm trên dòng tế bào ung thư thận Caki-1 ở người cũng như vi khuẩn Gram dương *Staphylococcus aureus* và vi khuẩn Gram âm *Escherichia coli* cho thấy hiệu quả tốt.

1.2.4.3. Ứng dụng vào xúc tác

Ứng dụng chính của NHC là trong xúc tác hữu cơ. NHC đóng vai trò là chất trung gian cho nhiều phản ứng chuyển hóa hữu cơ khác nhau, đại đa số các quá trình đều là phối tử NHC tấn công đầu tiên vào một nhóm carbonyl [73]. Bên cạnh đó phản ứng chuyển hóa este có liên quan đặc biệt trong tổng hợp polymer, phần lớn các phản ứng xúc tác của NHC sử dụng aldehyde là chất nền. Phức mang NHC được sử dụng làm xúc tác trong phản ứng andehit, phản ứng của este béo ...

1.2.5. Một số phản ứng tổng hợp phức NHC

Năm 1993, Arduengo [8] tổng hợp thành công phức $(\text{NHC}_{\text{Ph}})_2\text{-Ag}$ theo phương trình phản ứng sau trong điều kiện có tetrahydrofuran (THF).



Năm 2005, Frémont tổng hợp thành công phức $[\text{Au}(\text{NHC})\text{Cl}]$ từ NHC và hợp chất $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ [36].



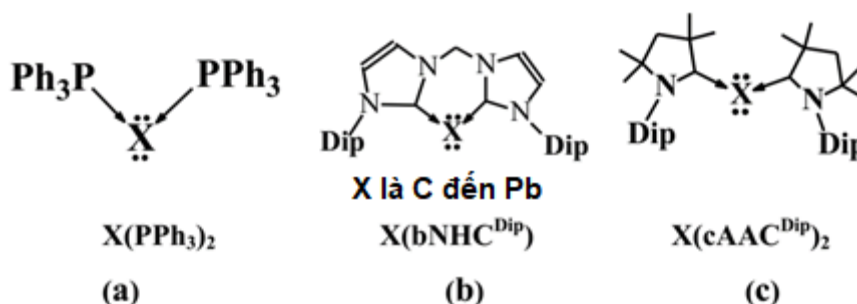
Năm 2010, Zark đã tổng hợp thành công phức của N-heterocyclic silylenes với hợp chất $\text{W}(\text{CO})_5$ trong THF (phương trình phản ứng 1.7) [167].



1.3. PHỐI TỬ YLIDONE

1.3.1. Giới thiệu

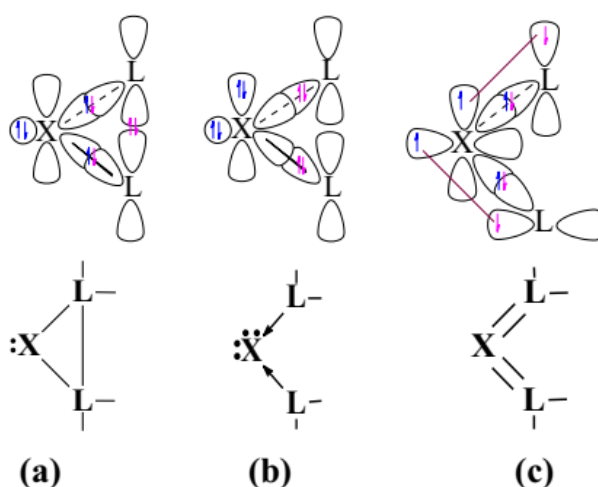
Hợp chất carbene đầu tiên được Ramirez tổng hợp vào năm 1961 là carbodiphosphorane $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ [52]. Tiếp đó, năm 1978, Hardy phân tích cấu trúc tia X về $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ cho thấy góc P-C-P có góc tù nhỏ ($131,7^\circ$) [64]. Xem xét các orbital biên của $\text{C}(\text{PPh}_3)_2$ cho thấy HOMO là kiểu orbital π trong khi HOMO-1 là kiểu orbital σ . Carbodiphosphorane là hợp chất cacbon(0) (CL_2), trong đó nguyên tử cacbon giữ lại hai cặp electron và tạo thành liên kết trong hợp chất CL_2 với hai liên kết cho nhận $\text{L} \rightarrow \text{C}$ [29], [52]. Một số nghiên cứu lý thuyết gần đây cho thấy liên kết trong CL_2 không chỉ áp dụng đối với cacbon như một nguyên tử trung tâm, mà còn có thể được mở rộng đối với các nguyên tố trong cùng nhóm 14 (XL_2) với X là Si đến Pb gọi là **ylidone** [110]. Vì thế, gần đây các nghiên cứu về những nguyên tố trong cùng nhóm 14 của XL_2 , như silylone, germylone, stannylone và plumbylone (X là Si, Ge, Sn, Pb), (Hình 1.11) cũng được nghiên cứu tương đối rộng rãi vì cấu trúc và các tính chất đặc biệt của các phức chứa phối tử này [110].



Hình 1.9. Hợp chất ylidone với phối tử phosphorane (PPh_3) (a), N-heterocyclic carbene (NHC) (b), cyclic alkyl amino carbenes (cAACs) (c).

1.3.2. Tính chất của ylidone

Hình 1.13-b mô tả cấu trúc điện tử của ylidone $X(0)$ như sau: Trong hợp chất ylidone (XL_2), các nguyên tử trung tâm X giữ lại 4 electron hóa trị tạo thành hai cặp electron tự do, cụ thể là một orbital ns và một orbital np [95]. Các orbital np trống trực giao nên được chiếm bởi các cặp electron đơn độc của các phối tử L, do đó, góc $L-X-L$ phải gần 90° . Nếu các phối tử có chứa một orbital p trống, ví dụ như trong carbene hoặc silylene, thì điều này cần được ổn định bằng cách đóng góp π ngược lại từ cặp np tự do của trung tâm X.



Hình 1.10. Cấu trúc cộng hưởng của tetrylene (a), ylidone (b) và allene (c).

Ngược lại, nếu mức độ đóng góp π ngược lại không hiệu quả để ổn định cấu trúc ylidone $X(0)$, thì nó được chuyển thành dạng vòng tetrylene (a) ba cạnh tương ứng (Hình 1.13-a), trong đó sự liên hợp từ các phối tử ổn định có orbital np trống của nguyên tử X trung tâm. Trong trường hợp này, góc $L-X-L$ của (b) phải $< 90^\circ$ do đóng vòng. Ngoài ra, nếu phần lớn các phối tử làm tăng góc $L-X-L$, đặc tính điện tử của ylidone sẽ thay đổi thành một allen (Hình 1.13-c). Việc tăng góc $L-X-L$ cũng sẽ thay đổi đặc tính σ của cặp electron tự do tương ứng tại nguyên tử trung tâm $X(0)$ thành lai hóa sp. Do đó, các cặp electron tự do sẽ có điện tích dương hơn, điều này dẫn đến đặc tính liên kết π rõ rệt hơn nhiều của các mảnh L [95].

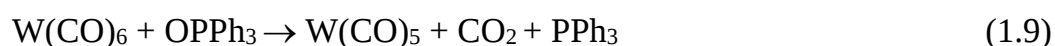
Frenking đã xác định khả năng đóng góp orbital nguyên tử tự nhiên (NAO) tại các nguyên tử X trong **XPPh** đến các MO bị chiếm cao nhất HOMO của tất cả hợp chất $X(0)$ là một orbital kiểu π , trong khi HOMO-1 là một orbital kiểu σ [110], [111].

Đối với HOMO, sự đóng góp từ X thường tăng cho các nguyên tử nặng hơn từ 59,8% đối với C đến 69,5% đối với Pb, nhấn mạnh các đặc tính của orbital π . Sự đóng góp của hệ số NAO của nguyên tử X đến HOMO-1 thường giảm từ 60,0% đối với C đến 23,7% đối với Pb.

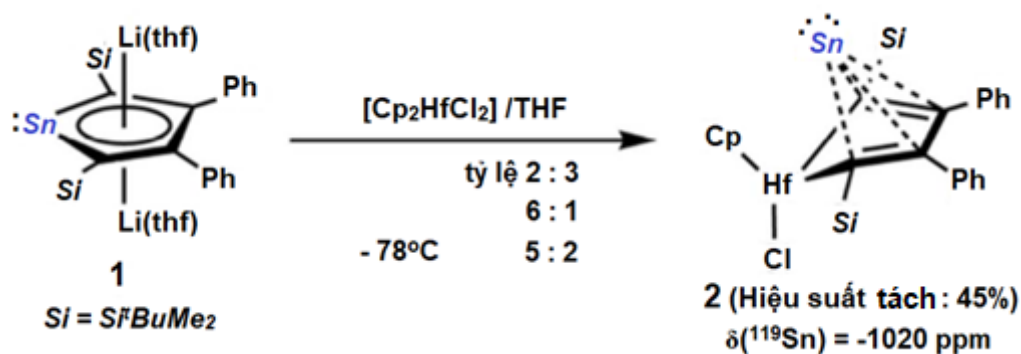
Các ylidenes XL_2 có hai cặp electron độc thân tại nguyên tử X là kiểu đối xứng σ và π [110], [111], [141], [142]. Trên cặp electron π xuất hiện sự bất định xú do sự cho cặp electron π ngược lại $L \leftarrow X \rightarrow L$. Sự đóng góp của $L \leftarrow X \rightarrow L$ cặp electron π ngược lại liên quan đến sự cho electron σ $L \rightarrow X \leftarrow L$ tăng đến các nguyên tử nặng. Các hợp chất có ái lực proton thứ nhất và thứ hai khá lớn, đó là tính chất đặc trưng của ylidenes. Do đó, chúng là hai bazơ Lewis có thể được sử dụng trong các phản ứng hóa học. Các hợp chất $X(0)$ có hai cặp electron tự liên kết mạnh mẽ với các acid Lewis như BH_3 và $AuCl$ trong các phức $X(BH_3)_n$ và $X(AuCl)_n$ ($n = 1, 2$) [141], [142].

1.3.3. Các phản ứng tổng hợp kim loại với phối tử yliden

Trong dung dịch benzen $W(CO)_6$ và $C(PPh_3)_2$ từ từ tạo thành sản phẩm Wittig $(CO)_5WC(PPh_3)_2$ cùng với sản phẩm chứa CO_2 là $(CO)_5WOC(O)C(PPh_3)_2$ [82], [123]; chất thứ hai bắt nguồn từ $OPPh_3$ theo các phương trình (1.8) – (1.11). CO_2 ngay lập tức được hấp thụ bởi $C(PPh_3)_2$ để tạo thành hợp chất $O_2C - C(PPh_3)_2$. Nguồn gốc của CO_2 là do quá trình oxy hóa CO bằng $OPPh_3$ theo (1.9)



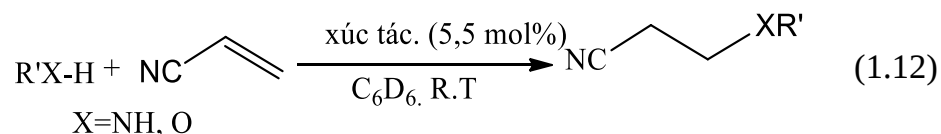
Năm 2016, Saito đã tổng hợp thành công phức $(\eta^4\text{-butadiene})\text{-Sn}(0)$ [85]. Màu của dung dịch chuyển từ đỏ sang nâu sẫm; cuối cùng là màu xanh đậm, xảy ra trong vòng 10 giây khi trộn phức dilithiostannole với hợp chất hafnocene dichloride ở nhiệt độ phòng.



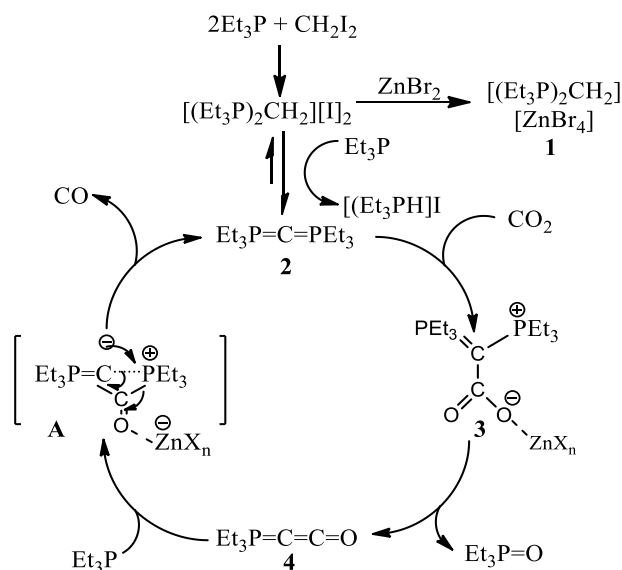
Sơ đồ 1.7. Phản ứng của phức dilithiostannole với hợp chất hafnocene dichloride.

1.3.4. Một số ứng dụng của ylidone

Hai hợp chất phức carbodiphosphorane bao gồm (PHCP)M(tBuO) (với PHCP là carbodiphosphorane; M là Cu và Au và (PHCP)CuCl được tổng hợp dễ dàng bằng phản ứng của carbodiphosphorane với CuCl hoặc AuCl (Me₂S). Nghiên cứu nhận thấy rằng các hợp chất này có khả năng làm xúc tác để phân tách các liên kết N–H và O–H thông qua phản ứng sau [29]:



Bên cạnh đó, hợp chất carbodiphosphorane còn tham gia vào quá trình làm giảm lượng CO₂, góp phần hạn chế hiệu ứng nhà kính bằng cách chuyển CO₂ thành CO. Trong khi phản ứng này được đẩy nhanh bởi sự có mặt xúc tác ZnBr₂, ion kẽm và phosphin cũng hoạt động trên eten để tạo ra (bis)ylide, đồng thời loại bỏ CO (Hình 1.17) [41].



Hình 1.11. Quá trình biến đổi CO₂ thành CO.

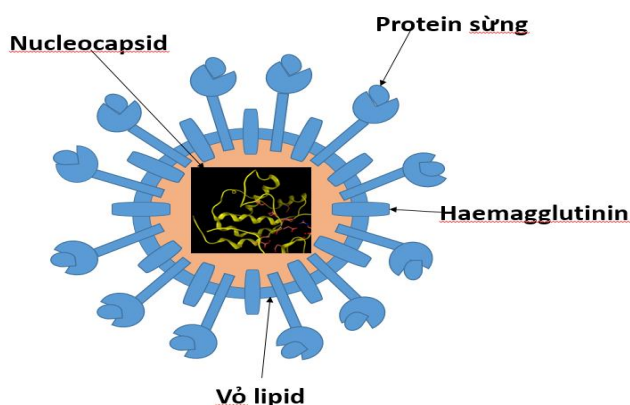
1.4. GIỚI THIỆU VỀ SARS-CoV-2.

Hiện nay, tình trạng khủng hoảng toàn cầu về bệnh dịch COVID-19 diễn ra và đang lây lan với tốc độ chóng mặt. Đầu tiên ở thành phố Vũ Hán, Trung Quốc, những ca bệnh đầu tiên được phát hiện, sau đó thế giới ghi nhận những ca bệnh tiếp theo ở Hàn Quốc, Iran, đáng kể ở các nước Châu Âu như Ý, Đức, Pháp, Tây Ban Nha ..., và Mỹ cũng đã ban bố tình trạng khẩn cấp về COVID-19 [30]. Đến tháng 5/2021, đã có hơn 164 triệu ca nhiễm và hơn 3,4 triệu người chết [30]. Khác với các đại dịch trước đó như Ebola 2017, SARS-CoV-1 hay MERS-CoV, đại dịch COVID-19 có tốc độ lây lan nhanh gấp nhiều lần. Đã có các hướng trị liệu thông qua những phát hiện khoa học mới liên quan tới protein của SARS-CoV-2.

COVID-19 thuộc cùng họ virus với virus gây hội chứng hô hấp cấp tính nghiêm trọng nổi tiếng (SARS-CoV) và virus gây hội chứng hô hấp Trung Đông (MERS-CoV), đã giết chết hàng trăm người trong 17 năm qua. Coronavirus bao gồm một họ virus đa dạng khá lớn. Chúng có thể được phân loại thành bốn chi: Alpha-, Beta-, Gamma- và Delta coronavirus [45] [88]. Các alphacoronavirus đại diện bao gồm coronavirus NL63 (HCoV-NL63), trong khi các betacoronavirus nổi tiếng nhất bao gồm SARS-CoV và MERS-CoV. Dựa trên sự tương tự về trình tự acid nucleic, 2019-nCoV được xác định là một loại virus betacoronavirus. Sự xâm nhập của coronavirus

vào tế bào chủ được thông qua trung gian bởi glycoprotein tăng đột biến, tạo cho coronavirus một hình dạng giống như vương miện (crown-like) bằng cách hình thành các gai trên bề mặt của chúng.

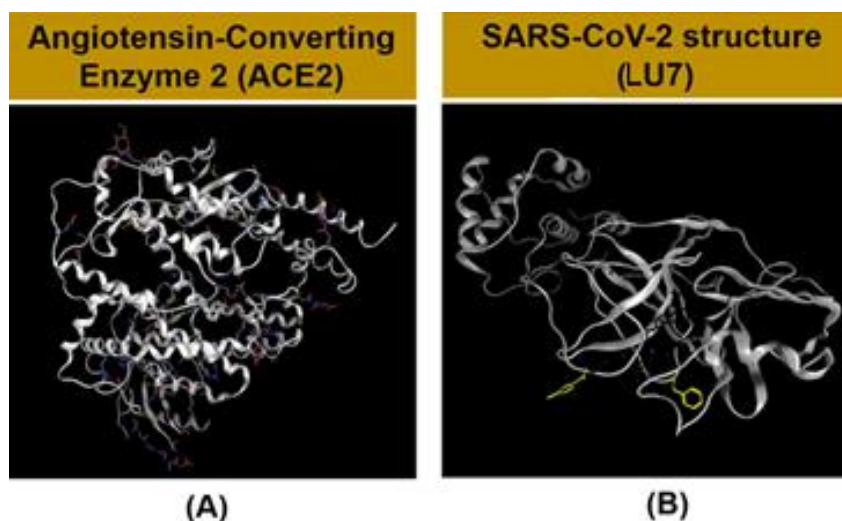
Các nghiên cứu khẳng định rằng COVID-19 có chừng 20 phân tử protein là những thành phần tạo nên cấu trúc của nó [6]. Cấu trúc mô hình của coronavirus (Hình 1.15) gồm: lõi của nCoV có một đoạn RNA kết hợp với capsid protein gọi là nucleocapsid. Nucleocapsid được bao bọc bằng một lớp màng lipid bên ngoài.



Hình 1.12. Mô hình của SARS-CoV-2.

Luận giải về khả năng lây lan nhanh của dịch bệnh COVID-19: SARS-CoV-2 sử dụng protein là những gai nhọn như sừng để bám vào protein trên bề mặt tế bào, quá trình này được xúc tác bởi một số loại enzyme và vai trò của các enzyme như là một tác nhân cắt, gọt protein sừng của SARS-CoV để những “sừng” này gắn được vào một hoặc vài protein của thụ thể chủ một cách bền chặt [158], [165]. Các nghiên cứu phân tích genome trên SARS-CoV-2 so với SARS-CoV-1 và MERS-CoV có cùng họ như SARS-CoV-2 thì protein sừng của SARS-CoV-2 tồn tại một vài vị trí đặc hiệu mà enzyme xúc tác của tế bào người sẽ bám vào rất chắc. Enzyme Furin được đề nghị và phát hiện đầu tiên. Các nghiên cứu sinh học phân tử chỉ ra rằng, Furin hiện diện nhiều trong tế bào phổi, gan, tim và ruột non. Điều này giải thích tại sao bệnh nhân thường bị tấn công ở nhiều cơ quan ngoài phổi, bao gồm cả suy gan. Một nghiên cứu gần đây khẳng định lý do ngoại trừ việc thụ thể chủ ACE2 có mặt nhiều trên tế bào cơ tim có lẽ còn là do sự có mặt Furin ở tế bào tim và chính vị trí kích hoạt nhờ enzyme Furin này có thể nhân tố quan trọng giúp SARS-CoV-2 thâm

nhập vào tế bào dễ dàng làm ảnh hưởng tính ổn định của virus và khả năng lây lan nhanh [31]. Từ những điều trên, chúng tôi nhận thấy rằng cần thiết tìm kiếm những hợp chất vừa có khả năng ức chế thụ thể chủ ACE2 và protein 6LU7 của SARS-CoV-2 (Hình 1.16) và cũng quan trọng không kém khi có thể ức chế enzyme Furin để làm thuốc đặc trị. Hoffman và cộng sự đã phát hiện có một enzyme khác cũng có vai trò rất quan trọng trong xúc tác làm cho protein sùng của SARS-CoV-2 bị suy biến đó là transmembrane protease-serine 2 (TMPRSS2). Nhờ enzyme TMPRSS2 này mà protein sùng của SARS-CoV-2 được xử lý giúp bám vào thụ thể ACE2 trên người và đi vào tế bào phổi [71].



Hình 1.13. (A) Thụ thể chủ Angiotensin-Converting Enzyme 2 (ACE2) trong cơ thể người và (B) 6LU7 protein của SARS-CoV-2.

Các nhà nghiên cứu phát triển thuốc đặc trị và vaccine đã bắt đầu hành động tìm kiếm các sản phẩm để ngăn ngừa trong đại dịch COVID-19 này [30]. Tuy nhiên, phải mất rất nhiều thời gian để hoàn thiện vaccine phòng SARS-CoV-2. Hiện nay cách tiếp cận nhanh đối với ổ dịch là tái sử dụng các thuốc hiện có để chống lại chủng mới của SARS-CoV. Phương pháp điều trị tiềm năng tiên tiến nhất là thuốc Remdesivir, một loại thuốc kháng virus được phát hiện trong đại dịch Ebola [26], [37]. Hợp chất này đã được thử nghiệm ở Trung Quốc và Hoa Kỳ trong điều trị viêm đường hô hấp cấp [90]. SARS-CoV-2 thuộc cùng một họ với hai loại coronavirus gây ra các đợt bùng phát trước đó, hội chứng hô hấp cấp tính nặng (SARS) và hội chứng

hô hấp Trung Đông (MERS). Loại protein có cấu trúc khá tương tự nhau, xâm nhập và sao chép bên trong tế bào chủ. Từ đó các chiến dịch phát triển thuốc được phát động, với nỗ lực phát triển vaccine và thuốc đặc trị SARS-CoV-2. Một số loại thuốc kháng virus đã được sử dụng trong điều trị HIV, viêm gan, sốt rét, lao phổi, cúm mùa... được đề nghị thử nghiệm trong điều trị SAR-CoV-2 như remdesivir, ribavirin, baloxavir marboxil, baricitinib, chloroquine, darunavir, galidesivir, lopinavir... đã và đang được sử dụng trong điều trị cho bệnh nhân mắc COVID-19 ở một số nước trên thế giới [26], [100].

Mặt khác, trong những năm gần đây, tình trạng kháng thuốc còn được gây nên bởi sự biến chủng không ngừng của vi khuẩn, virus, do đó các nhà khoa học cần tìm kiếm, sàng lọc, và tổng hợp... nhiều loại thuốc mới để thay thế, bổ sung nhằm thích ứng với sự biến đổi đó. Do mỗi loại thuốc có những tác dụng đặc trị ở một mặt nào đó trong kháng khuẩn và kháng virus. Vì thế, trong một số phác đồ điều trị, y học vẫn khuyến cáo dùng kết hợp nhiều loại thuốc với nhau nhằm làm tăng khả năng điều trị. Với sự bùng phát của dịch bệnh, đặc biệt các loại dịch bệnh có nguy cơ lây lan và gây tử vong cao, người ta cần nghiên cứu thuốc mới một cách nhanh nhất để đáp ứng nhu cầu phòng và điều trị bệnh. Quy trình sàng lọc thuốc mới không thể bỏ qua ứng dụng công nghệ máy tính để sàng lọc thuốc đặc trị từ cơ sở dữ liệu dược chất cũ, cũng như cơ sở dữ liệu thuốc thiết kế mô phỏng định hướng từ các hợp chất tự nhiên, để phục vụ cho nghiên cứu tổng hợp thuốc mới.

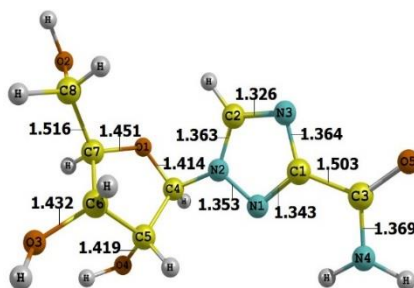
Bên cạnh đó, các hợp chất tự nhiên với nhóm chức tương tự như của các thuốc kháng virus là đáng quan tâm và một nghiên cứu về tinh dầu tỏi [147] đã được thử nghiệm bằng mô phỏng ức chế SARS-CoV-2 cho hiệu quả ức chế rất tốt, trên cơ sở nghiên cứu là tinh dầu tỏi chứa nhiều hợp chất sulfite là tác nhân chống ung thư và hỗ trợ điều trị bệnh tim mạch như allyl disulfide, allyl trisulfide, allyl methyl trisulfide...

Nếu so sánh với khả năng kháng ức chế virus giữa thuốc và hợp chất tự nhiên trong một số tinh dầu như tinh dầu tỏi (allyl trisulfide) [147], tinh dầu trầm (terpineol, guaiol...) [105], tinh dầu trầu không (eugenol acetate) thì có thể nhận thấy rằng các hệ phức chứa bạc cũng là một nguồn tiền chất tiềm năng trong định hướng tổng hợp

thuốc đặc trị SARS-CoV-2. Từ nội dung của Mục 1.2 đã trình bày, có thể nhận thấy các phức của carbene với bạc có khả năng kháng khuẩn và kháng virus rất tốt. Do đó, người ta dự đoán các phức bạc với carbene có nhiều tiềm năng điều trị SARS-CoV-2 thông qua mô phỏng tính toán lý thuyết. Kết quả cụ thể được trình bày ở Mục 3.2.

1.5. GIỚI THIỆU VỀ THUỐC RIBAVIRIN

Ribavirin (1-β-D-ribofuranosyl-1,2,4-triazole-3-carboxamide) được tổng hợp vào năm 1970 trên cơ sở các nghiên cứu tại công ty dược phẩm ICN (Nay là dược phẩm quốc tế Valeant) [146]. Ribavirin đã được cấp bằng sáng chế vào năm 1971 và được chấp thuận cho sử dụng y tế vào năm 1986 [58]. Nó nằm trong danh sách các thuốc thiết yếu của tổ chức y tế thế giới, tức là nhóm các loại thuốc hiệu quả và an toàn cần thiết trong hệ thống y tế. Ribavirin có công thức hóa học là $C_8H_{12}N_4O_5$; và khối lượng phân tử là 244,206 g.mol⁻¹. Các nghiên cứu ban đầu đã chứng minh ribavirin có hoạt tính kháng virus ức chế cả virus DNA và RNA trong các dạng nhiễm trùng động vật khác nhau [131]. Nghiên cứu sau đó đã chứng minh hiệu quả của nó trong điều trị nhiễm virus hợp bào hô hấp ở trẻ em (RSV) vào năm 1986, hiện tại, nó là một trong những thuốc chỉ định chính để điều trị. Mặc dù hiệu quả của nó đã được chứng minh qua một loạt các bệnh nhiễm virus. Cấu trúc tối ưu hóa của thuốc ribavirin được trình bày ở Hình 1.17.



Hình 1.14. Cấu trúc tối ưu hóa của thuốc ribavirin bằng chương trình Gaussian 09 ở mức lý thuyết BP86/def2-SVP.

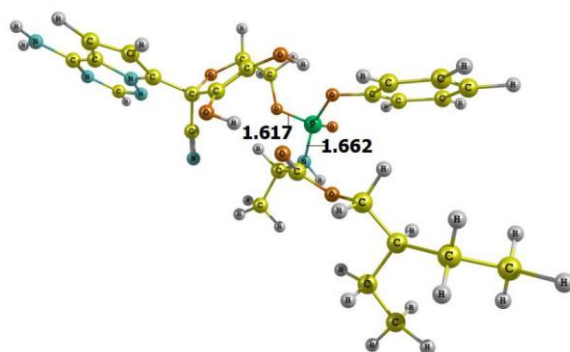
Hoạt tính chống virus của ribavirin có liên quan khá đặc biệt đến cấu trúc của nó. Tuy nhiên, việc bổ sung các nhóm hydroxyl (ví dụ: acetyl hóa, phosphoryl hóa) hoặc chuyển đổi nhóm carboxamide trên triazole thành carboximidine vẫn duy trì hoạt động của thuốc kháng virus, có lẽ là do sự chuyển đổi sinh học của các hợp chất

này trở lại với ribavirin. Dẫn xuất của ribavirin là ribavirin triacetate cũng đã được chứng minh là có hiệu quả hơn ribavirin trong một số trường hợp điều trị virus sốt xuất huyết và viêm não do virus sốt ve ở Colorado ở động vật.

Thuốc có tác dụng kìm virus bằng cách cản trở tổng hợp ARN và ADN, cuối cùng là ức chế tổng hợp protein và sao chép virus. Ribavirin được công bố là có một số cơ chế hoạt động dẫn đến ức chế tổng hợp RNA và protein của virus [131].

1.6. GIỚI THIỆU VỀ THUỐC REMDESIVIR (GS-5734)

Remdesivir (GS-5734) là một loại thuốc kháng virus, một tiền chất tương tự nucleotide mới [6]. Remdesivir là một tác nhân chống virus phổ rộng với hoạt tính in vitro chống lại nhiều loại virus RNA, bao gồm Ebola và CoV [9]. Nó là một chất ức chế tương tự nucleotide của RNA polymerase phụ thuộc RNA. Công thức hóa học của thuốc remdesivir là $C_{27}H_{35}N_6O_8P$ và khối lượng phân tử = 602,575 g.mol⁻¹. Cấu trúc tối ưu hóa của thuốc remdesivir được trình bày ở Hình 1.18.



Hình 1.15. Cấu trúc tối ưu hóa hình học của thuốc remdesivir bằng chương trình Gaussian 09 ở mức lý thuyết BP86/def2-SVP.

Remdesivir có thể được chuyển hóa hiệu quả thành nucleoside triphosphate hoạt động trong một số dòng tế bào của con người. Gần đây, hoạt tính chống virus của remdesivir đã được chứng minh ở giai đoạn sau khi virus xâm nhập vào tế bào Vero-E6, hỗ trợ cơ chế chống virus của nó như một chất tương tự nucleotide.

Remdesivir có khả năng chống các virus như virus hợp bào hô hấp, virus sốt Lass và MERS-coronavirus [37], [126]. Remdesivir nhanh chóng được chuyển sang các thử nghiệm lâm sàng do cuộc khủng hoảng dịch virus Ebola Tây Phi 2013-2016, cuối cùng được sử dụng ở ít nhất một bệnh nhân mặc dù đang trong giai đoạn phát

triển ban đầu [76], [137]. Kết quả sơ bộ thu được nhiều hứa hẹn và nó đang được sử dụng trong bối cảnh khẩn cấp cho đợt bùng phát Kivu Ebola 2018 cùng với các thử nghiệm lâm sàng tiếp theo.

Ngay cả trước khi phê duyệt và sử dụng lâm sàng, mối quan tâm về kháng virus chống lại remdesivir đã được nghiên cứu. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng, trong mô hình chuột bị nhiễm SARS-CoV, những con chuột bị nhiễm SARS-CoV điều trị bằng remdesivir đã giảm lượng virus ở phổi sau 4 ngày nhiễm SARS-CoV [84]. Những phát hiện trên cho thấy một rào cản di truyền cao đối với remdesivir để phát triển sức đề kháng cũng như giảm thể lực và khả năng gây bệnh ở các đợt biến kháng remdesivir, và khuyến khích hơn nữa tiềm năng điều trị của remdesivir trong điều trị bệnh COVID-19.

Với hoạt tính chống virus in vitro thuận lợi của remdesivir, nó đã được thử nghiệm thêm trên các mô hình động vật của các bệnh nhiễm virus khác nhau. Trong một mô hình khỉ rhesus của bệnh do virus Ebola, hàng ngày sử dụng 10 mg/kg remdesivir trong 12 ngày đã ngăn chặn sâu sắc sự nhân lên của virus Ebola và bảo vệ tất cả các động vật bị nhiễm chống lại nhiễm trùng gây chết người này [159]. Ngoài ra, trong một mô hình chuột bị nhiễm SARS-CoV, việc điều trị dự phòng và điều trị sớm bằng remdesivir có hiệu quả làm giảm tải lượng virus trong phổi và cải thiện chức năng phổi [136]. Một nhóm nhà nghiên cứu thử nghiệm vài loại thuốc kháng virus trong phòng thí nghiệm để xem xét mức độ hiệu quả đối với nCoV [84]. Remdesivir phát huy hiệu quả với liều lượng thấp và không nguy hại đối với tế bào người.

1.7. TỔNG QUAN CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1.7.1. Phương trình Schrödinger

Năm 1926, nhà bác học người Áo – Erwin Schrödinger đã đề nghị dùng hàm sóng để mô tả trạng thái của các hạt vi mô [134]. Sự thay đổi của hàm sóng theo thời gian được thể hiện bằng một phương trình mang tên ông, đó là phương trình Schrödinger không tương đối tĩnh – phụ thuộc vào thời gian.

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.13)$$

Trong đó H là một toán tử, là một quy luật biến đổi một hàm số thành một hàm số khác. Toán tử H được gọi là toán tử Hamilton $\Psi(r, t)$ là hàm sóng mô tả trạng thái các hạt.

Nếu toán tử Hamilton không chứa biến thời gian, trong trường hợp chỉ có một hạt, phần phụ thuộc thời gian có thể viết tách ra như sau:

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) \cdot e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (1.14)$$

Phân tử có thể xem như là một hệ thống ổn định theo thời gian, nên hàm sóng và năng lượng của phân tử được xác định bởi phương trình Schrödinger không phụ thuộc thời gian.

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1.15)$$

Trong phương trình Schrödinger không phụ thuộc thời gian của phân tử, toán tử Hamilton bao gồm toán tử động năng T và toán tử thế năng V cho tất cả các hạt (hạt nhân và electron).

$$H = T + V \quad (1.16)$$

Vì thế, để liên hệ tính chất hạt và sóng của hệ vi mô, phương trình Schrödinger được viết như sau:

$$\{T + V\} \Psi = E\Psi \quad (1.17)$$

Tóm lại, về nguyên tắc, nếu giải được phương trình (1.13) thì chúng ta có thể xác định được tất cả các tính chất của hệ. Trên thực tế, không thể giải phương trình (1.13) một cách chính xác, mà chỉ có thể giải gần đúng. Các phương pháp gần đúng được phân loại như sau:

- Phương pháp lý thuyết (ab initio).
- Phương pháp kinh nghiệm (empirical).
- Phương pháp bán kinh nghiệm (semi – empirical).

1.7.2. Gần đúng Born – Oppenheimer

Gần đúng Born – Oppenheimer [33] đơn giản bài toán phân tử tổng quát bằng sự tách rời chuyển động của hạt nhân và của electron. Vì hạt nhân có khối lượng lớn hơn khối lượng electron hàng ngàn lần, nên hạt nhân chuyển động rất chậm so với chuyển động của các electron. Các electron cũng có tác động trở lại ngay lập tức để thay đổi vị trí của hạt nhân. Như vậy, sự phân bố electron trong một hệ phân tử phụ thuộc vào vị trí của các hạt nhân, mà không phụ thuộc vào tốc độ của chúng. Từ đó hạt nhân được xem là cố định đối với các electron, và sự chuyển động của electron trong phân tử có thể được xem như xảy ra trong trường hợp hạt nhân cố định. Với gần đúng Born – Oppenheimer, số hạng thứ hai của (1.18) là động năng của hạt nhân có thể bỏ qua, và số hạng cuối cùng của (1.18), là tương tác đẩy giữa các hạt nhân, có thể xem là hằng số. Một hằng số bất kì cộng vào một toán tử chỉ cộng vào các trị riêng của toán tử đó mà không có hiệu ứng lên các hàm riêng của toán tử. Các số hạng còn lại trong (1.18) được gọi là Hamilton electron hay Hamilton mô tả chuyển động của N electron trong trường của M điện tích điểm.

$$H_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.18)$$

Từ đó hàm sóng của cả hệ một cách gần đúng có thể viết ở dạng tích của hai hàm sóng, một hàm biểu diễn sự chuyển động của electron xung quanh các hạt nhân đứng yên $\Psi_e(r, R)$ và một hàm biểu diễn sự chuyển động của các hạt nhân $\Psi_N(R)$, với

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R) \Psi_{elec}(r, R) \quad (1.19)$$

Từ đó, phương trình Schrödinger cho chuyển động của electron sẽ là:

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (1.20)$$

Với $H_e = T_e + V_{Ne} + V_{ee}$

Phương trình Schrödinger cho chuyển động hạt nhân sẽ là

$$H_N \Psi_N(R) = E_{hệ} \Psi_N(R) \quad (1.21)$$

Trong đó $H_N = T_N + V_{NN} + E_e$

Trong toán tử H_N , toán tử thế năng bao gồm cả tương tác giữa các hạt nhân V_{NN} và tương tác giữa hạt nhân và electron E_e . $E_{hệ}$ là năng lượng của toàn phân tử vì toán tử H_N bao gồm các toán tử năng lượng của cả hạt nhân và electron.

1.7.3. Gần đúng Hartree – Fock

Gần đúng Hartree – Fock [49], [65] được coi là phương pháp nền tảng để giải phương trình Schödinger. Từ cơ sở của phương pháp này, người ta đã xây dựng nên những phương pháp phức tạp hơn có độ chính xác cao, đồng thời cũng phát triển các phương pháp gần đúng đơn giản hơn để áp dụng tính toán cho hệ thống các phân tử lớn như protein, polymer,...

Phương pháp Hartree – Fock áp dụng ý tưởng của Hartree nhưng hàm sóng phản đối xứng đơn giản nhất được sử dụng để mô tả trạng thái cơ bản của một hệ N electron là một định thức Slater đơn với

$$|\Psi_o\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (1.22)$$

Tức là từ phương trình

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.23)$$

Nhân mỗi vế với hàm Ψ và lấy tích phân trên toàn bộ không gian

$$\int \Psi H \Psi dr = E \int \Psi \Psi dr \quad (1.24)$$

Do điều kiện chuẩn hoá của hàm sóng nên $E \int \Psi \Psi dr = 1$, và

$$E = \Psi E \int \Psi \Psi dr \quad (1.25)$$

Theo nguyên lý biến phân, hàm sóng tốt nhất cho dạng hàm này là hàm sóng cho năng lượng thấp nhất.

$$E_o = \langle \Psi_o | H | \Psi_o \rangle \quad (1.26)$$

Ở đây H là Hamilton electron đầy đủ. Bằng sự cực tiểu E_o đối với sự chọn lựa các orbital spin có thể rút ra phương trình Hartree – Fock, xác định các orbital spin tối ưu.

Từ phương trình (2.59), để đơn giản, dạng tích phân được viết rút gọn như sau :

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (1.27)$$

1.7.4. Phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ

Lý thuyết phiếm hàm mật độ sử dụng khái niệm tính khả biểu của mật độ electron để chỉ khả năng biểu diễn một mật độ nào đó bằng các hàm sóng bất đối xứng của toán tử Hamilton trong hoá lượng tử [33]. Mật độ là khả biểu nếu nó là mật độ gắn kết với hàm sóng trạng thái 0 bất đối xứng của Hamilton và không phải mật độ nào cũng khả biểu.

Lý thuyết phiếm hàm mật độ mô tả tính chất của hệ electron trong nguyên tử, phân tử, vật rắn. Đặc trưng bởi mật độ electron ρ :

$$\rho = \sum_i^n |\psi|^2 \quad (1.28)$$

DFT biểu diễn hệ tọa độ ba biến x, y, z nên nó khẳng định được dạng tồn tại của phân tử, phức, hợp chất, phản ứng.

Các tính chất của hệ N electron được biểu diễn qua hàm mật độ electron của toàn bộ hệ hàm của ba biến tọa độ không gian.

Có thể đo lường được (bao gồm cả X-ray và neutron). Lý thuyết phiếm hàm mật độ có tính chính xác cao.

Năm 1980, phương pháp Kohn-Sham đã đề xuất hàm BP86 [14], [121] và B3LYP [86] [14] với phạm vi dự đoán rất mạnh mẽ. Hàm năng lượng BP86 có thể được biểu thị như sau:

$$E^{PB86} = E_T + E_V + E_J + E_X^{B88} + E_C^{P86} \quad (1.29)$$

Trong gần đúng electron mật độ tại chỗ (LDA), năng lượng trao đổi E_C thông thường được sử dụng bằng hàm nội suy phù hợp từ một bộ giá trị tính toán mật độ khác nhau trong các electron đồng nhất ở pha khí. Năng lượng trao đổi có thể sử dụng hàm Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [155] hoặc hàm trao đổi cục bộ Perdew [122]. Tuy nhiên LDA, thông thường các phân tử nhỏ kém hơn và xu hướng năng lượng trạng thái cơ bản của nguyên tử là thấp hơn, trong khi đó năng lượng ion hóa và năng lượng liên kết là khá cao. Phương pháp trường hiệu chỉnh GGA tính toán các hệ thực trong không gian không đồng nhất. Năng lượng tương quan trao đổi trong phương pháp

GGA tuy không phụ thuộc vào mật độ ρ , nhưng cũng trên gradient của mật độ $\Delta\rho$ theo một cách đặc biệt mà tương quan biến đổi giữ lại hiệu chỉnh vật lý.

Ví dụ hàm trao đổi GGA gồm Becke88 (B), Perdew-Wang (PW) [121], modified-Perdew-Wang (mPW) [2], Becke86 [12], Perdew86 (P) [119], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [120], và modified-Perdew-Burke-Ernzerhof (m-PBE) [3] [120]. Hoặc hàm trao đổi GGA có thể gồm Becke88 (B88) [13], Perdew86 [119], và Lee-Yang-Parr (LYP) [86]. Phương pháp GGA tính toán khá tốt các liên kết cộng hóa trị, ion, kim loại và cầu nối hidro nhưng không thành công khi tính độ mạnh của tương tác van der Waals [139]. Mức tính toán tiếp theo của gần đúng DFT, là các mức không cục bộ đầy đủ với tính chính xác hóa học bao gồm các phương pháp gần đúng sau:

- Phương pháp meta-GGA thuộc mật độ gradient bậc cao hoặc năng lượng động học mật độ. Ví dụ meta-GGA gồm B95 [15], TPSS [143] và VSXC [154].

- Phương pháp phiếm hàm mật độ hỗn hợp (H-GGA) [139] bao gồm sự kết hợp giữa trao đổi Hartree-Fock với hàm tương quan trao đổi DFT tức là nó sẽ kết hợp tương quan trao đổi của tiêu chuẩn hàm trường hiệu chỉnh GGA với tỉ lệ phần trăm trao đổi Hartree-Fock. Phương pháp phổ biến là B3LYP, hàm năng lượng có thể được viết như sau:

$$E^{B3LYP} = E_T + E_V + E_J + E_X^{LDA} + C_0(E_X^{F30} - E_X^{LDA}) + C_X \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN3} + C_C(E_C^{LYP} - E_C^{VWN3}) \quad (1.30)$$

Tham số C_0 đo lường sự hòa hợp giữa hàm HF và trao đổi cục bộ nội hạt. Tham số C_X đo lường tương quan từ trao đổi cục bộ đến hàm trao đổi Becke và C_C là tham số kết hợp giữa hàm tương quan có và không cục bộ. Ví dụ H-GGA bao gồm B3LYP [14], B3P86 [14], B3PW91 [14], MPW1K [2]. Phương pháp Hybrid meta-GGA tương tự như H-GGA, nhưng bắt đầu từ M-GGA và kết hợp với trao đổi Hartree-Fock. Hybrid meta-GGA phụ thuộc vào trao đổi Hartree-Fock, mật độ electron và gradient và mật độ động năng. Ví dụ hàm HM-GGA bao gồm M05 [169], M05-2X [169], M06 [170] và M06-2X [170].

Qua tham khảo tài liệu và khảo sát sơ bộ, nhận thấy có nhiều phương pháp lượng tử kết hợp với các bộ hàm khác nhau được dùng để thiết kế và khảo sát cấu trúc và

tính chất các hợp chất hữu cơ là phức kim loại chuyển tiếp với phối tử thuộc nhóm 13 (B–Tl) và nhóm 14 (C đến Pb): B3LYP [14]/6-31+G(d,p); B3LYP/6-31G**(d,p); B3LYP/3-21G, B3LYP/6-311G**; BP86 [14] [121]/def2-SVP [133]; BP86/def2-TZVPP [160]; BP86/TZ2P+; BP86/def2-TZVP [160]; B3LYP/def2-TZVPP [160]; B3LYP/TZ2P+. Những phương pháp tính toán với các mức lý thuyết này sẽ là cơ sở tham khảo có giá trị cho Luận án.

1.7.5. Hiệu ứng thế năng lõi (ECPs)

Hiệu ứng thế năng lõi (ECP) được sử dụng để thay thế các electron bên trong (lõi) của nguyên tử được thiết lập bởi thế hiệu dụng và xử lý các electron hóa trị trong tính toán cơ học lượng tử [39], [125]. Các electron lõi là trung tâm hóa học và sự đóng góp đến tổng năng lượng electron là không thay đổi đáng kể trong môi trường hóa học. Phillips-Kleinman đề xuất một khái niệm xử lý lõi và các electron hóa trị riêng biệt. Toán tử Phillips-Kleinman là xuất phát từ phép gần đúng hóa trị. Orbital phân tử được chia thành orbital hóa trị φ_v và orbital lõi φ_c , là các hàm riêng ứng với toán tử Fock.

$$\hat{f} \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \text{ và } \hat{f} \varphi_c = \varepsilon_c \varphi_c \quad (1.31)$$

Orbital pseudo của các electron hóa trị được tính bằng phương trình của các orbital ảo.

$$\chi_v = \varphi_v + \sum_c b_{vc} \varphi_c \quad (1.32)$$

$$\hat{f} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \chi_v = \varepsilon_v \chi_v \quad (1.33)$$

$$\text{hoặc } \left(\hat{f} + V^{PP} \right) \chi_v = \varepsilon_v \chi_v \quad (1.34)$$

V^{PP} là hàm thế Phillips-Kleinman bao gồm như semi-local pseudo potential sử dụng tính toán các phân tử

$$V^{PP} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \sum_k A_{lk} r^{nlk} e^{-B_{lk} r^2} |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| \quad (1.35)$$

$$\text{hoặc } V^{PP} = -\frac{Q}{r_i} + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_k A_{lk} \exp^{-\alpha_{lk} r_i^2} |P_l \quad (1.36)$$

$$\text{với } P_l = \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| \quad (1.37)$$

Q là điện tích lõi của nguyên tử và P_l là toán tử phép chiếu trên không gian con Hilbert của đối xứng (I). Hệ số A_{lk} và tham số hàm số mũ α_{lk} có thể điều chỉnh phổ hóa trị Hartree-Fock của tất cả các electron nguyên tử bằng phương pháp bình phương tối thiểu (hàm thế giả Stuttgart) đưa ra kết quả “năng lượng thích hợp” của pseudo potential.

Với điều kiện ECPs được giải theo phương trình tham số được triển khai như sau:

$$ECP(r) = \sum_{i=1}^M d_i r^{n_i} e^{-\zeta_i r^2} \quad (1.38)$$

Mặc dù ECPs không đưa ra cấu trúc chính xác đối với các orbital hóa trị nhưng vẫn có những ứng dụng hữu ích từ sự giảm kích cỡ của hàm cơ sở. Điểm quan trọng nhất đó là không có sự khác biệt đáng kể trong độ chính xác giữa ECPs và tất cả tính toán electron nếu hàm cơ sở (basis set) hóa trị có đặc trưng như nhau được sử dụng.

1.7.6. Bộ hàm cơ sở

1.7.6.1. Bộ hàm cơ sở tối thiểu

Với hàm cơ sở STO-3G [67], mỗi hàm được xây dựng từ ba hàm Gauss. Bộ cơ sở này là bộ cơ sở tối thiểu không thể nhỏ hơn được nữa, bao gồm tất cả các orbital vỏ trong và các orbital vỏ hoá trị. Như vậy, có thể coi STO-3G chỉ gồm 1 hàm (1s) cho các nguyên tố chu kì 1 (He, H), 5 hàm cho các nguyên tố chu kì 2 (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz), 9 hàm cho các nguyên tố chu kì 3 (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz, 3s, 3px, 3py, 3pz).

1.7.6.2. Bộ hàm cơ sở tách hoá trị

Bộ hàm tách hoá trị thường dùng là 3-21G và 6-31G [16]. Trong bộ hàm cơ sở, các orbital của lớp bên trong và orbital hoá trị được biểu diễn khác nhau. Orbital lớp trong biểu diễn tách ra thành 2 hàm; một do 2 hoặc 3 hàm Gauss tổ hợp lại; một chỉ bao gồm một hàm Gauss duy nhất. Split Valence basis set cho kết quả tốt hơn hẳn

một hàm cơ sở nhỏ nhất. Ví dụ: Bộ hàm cơ sở 3-21G của hydro gồm 2 hàm 1s. Bộ hàm cơ bản 3-21G của cacbon gồm 1 hàm 1s (orbital lớp trong), hai hàm 2s và 6 hàm 2p (orbital hoá trị), tổng cộng có 9 hàm. Nếu kết hợp cacbon nhiều hydro để có 30 hợp chất CH₄ thì nó có tổng cộng 17 hàm cơ sở. Để tăng độ chính xác, các orbital hoá trị trong bộ hàm cơ sở có thể được biểu diễn tách ra thành ba hàm như là hàm 6-311G.

1.7.6.3. Bộ hàm cơ sở Double zeta

Trong bộ hàm cơ sở double zeta [138], tất cả các hàm cơ sở của bộ hàm cơ sở tối thiểu đều được biểu diễn tách ra thành 2 hàm. Tương tự trong bộ hàm cơ sở triple zeta, tất cả các orbital đều được biểu diễn tách ra 3 hàm.

1.7.6.4. Bộ hàm cơ sở phân cực

Tuỳ thuộc vào cách biểu diễn các orbital dựa trên sự làm khớp các tổ hợp khác nhau của các hàm GTO tương ứng với 1 hàm GTO mà ta có các hàm cơ sở khác nhau kiểu STO-nG ($n > 1$) [132]. Với các tính toán chính xác cần sử dụng khái niệm phân cực xét tới một thực tế là tâm khai triển hàm Gauss không trùng với tâm nguyên tử trong phân tử.

Dưới tác động của các hạt nhân khác trong phân tử, các orbital s, p thực tế không hoàn toàn đối xứng như orbital của nguyên tử hydro. Để mô tả sự không đối xứng này, các hàm p sẽ được thêm vào để xây dựng orbital của nguyên tử hydro, các hàm kiểu d, f sẽ được thêm vào cho các nguyên tử khác.

Ví dụ: 6-31 G (d); 6-31G (d, p); 6-311G (2df, p); 6-311G(3df,2p)...

Ngoài ra, với bộ hàm cơ sở phân cực, thì với kí hiệu 6-31* chỉ ra mỗi orbital lõi được biểu diễn bằng 6 nguyên hàm Gauss và các orbital hoá trị được biểu diễn bởi 3 và 1 hàm Gauss rút gọn. Dấu * chỉ ra các hàm phân cực (polarization) đã được đưa vào tập cơ sở.

1.7.6.5. Bộ hàm cơ sở khuếch tán (diffuse basis set)

Để mô tả các hàm sóng của các ion âm hoặc của các phân tử lớn và các electron nằm xa bên ngoài hạt nhân, người ta đưa thêm vào các hàm khuếch tán [127], thông thường là các hàm Gauss có số mũ nhỏ, kí hiệu của loại bộ hàm cơ sở này như sau:

Ví dụ: 6-311+G là thêm 1 bộ các hàm khuếch tán kiểu orbital s và p cho các nguyên tử chu kì II, III (Li–Cl). Với bộ hàm cơ sở 6-311++G thì các kí 31 hiệu ++ có ý nghĩa là thêm một hàm khuếch tán s và p cho các nguyên tử chu kì II, III, và khuếch tán s cho hydro.

Tóm lại, các hàm cơ sở khuếch tán là các phiên bản có kích thước lớn của các hàm loại s và loại p. Chúng cho phép các orbital nguyên tử chiếm một vùng không gian lớn hơn. Các hệ hàm cơ sở với các hàm khuếch tán là rất quan trọng đối với các hệ mà ở đó các electron nằm ở tương đối xa các hạt nhân cụ thể là các phân tử có cặp electron chưa liên kết, các anion, và các hệ khác với điện tích âm, hệ trong trạng thái kích thích, và hệ với thể oxy hoá thấp.

1.7.6.6. Khái niệm bề mặt thế năng

Bề mặt thế năng (PES) [87] mô tả năng lượng của một hệ thống, đặc biệt là tập hợp nguyên tử, về các thông số nhất định, thường là vị trí của các nguyên tử. Bề mặt có thể xác định năng lượng dưới dạng hàm của một hoặc nhiều tọa độ; nếu chỉ có một tọa độ, bề mặt được gọi là đường cong thế năng hoặc biên dạng năng lượng. PES là một công cụ khái niệm để hỗ trợ việc phân tích hình học phân tử và động lực phản ứng hóa học. Khi các điểm cần thiết được đánh giá trên PES, các điểm có thể được phân loại theo đạo hàm thứ nhất và thứ hai của năng lượng liên quan đến vị trí, tương ứng là gradient và độ cong. Điểm tĩnh (hoặc điểm có gradient bằng không) có ý nghĩa vật lý: cực tiểu năng lượng tương ứng với các loài hóa học ổn định về mặt vật lý và điểm yên ngựa tương ứng với trạng thái chuyển tiếp, điểm năng lượng cao nhất trên tọa độ phản ứng (là đường năng lượng thấp nhất nối chất phản ứng hóa học với sản phẩm hóa học).

Khi xét trạng thái cấu trúc hệ phân tử hay các phản ứng nhiệt động, trong hoá học lượng tử, người ta thường xây dựng bề mặt thế năng của một hệ phản ứng. Bề mặt thế năng có thể mô tả thay đổi năng lượng toàn bộ của hệ; cụ thể là nó cho biết cách thức năng lượng của một hệ thay đổi khi có thay đổi nhỏ trong cấu trúc hệ. Đây là quan hệ toán học gắn với cấu trúc phân tử. Ở bề mặt thế năng, ta có thể xác định các điểm dừng trên bề mặt (chính là đạo hàm bậc nhất tại tọa độ triệt tiêu). Chỉ có

một điểm dừng có nghĩa bao gồm các cực tiểu (toàn phần và cục bộ), cực đại (toàn phần và cục bộ), điểm yên ngựa. Dựa vào PES, chúng ta có thể xác định tọa độ phản ứng nội, đó là điểm yên ngựa di chuyển xuống điểm cực tiểu. Vì vậy, khi xác định trạng thái chuyển tiếp, chúng ta cần kiểm tra lại bằng cách xác định tọa độ phản ứng nội nhằm khẳng định chính xác trạng thái chuyển tiếp của phản ứng từ đó xác định được sản phẩm tạo thành.

1.7.7. Tối ưu hóa hình học và năng lượng phân ly liên kết

1.7.7.1. Tối ưu hóa hình học

Tối ưu hóa hình học liên quan đến việc xác định các điểm cực trị trên mặt phẳng thế năng (PES) [34]. Trạng thái cân bằng hình học là trạng thái cực tiểu trên mặt phẳng thế năng của phân tử. Trạng thái chuyển tiếp tương ứng với điểm yên ngựa đầu tiên trên mặt phẳng thế năng. Các mặt phẳng thế năng của phân tử gồm N nguyên tử phụ thuộc vào tọa độ Đề-Các $3N$ hoặc tọa độ nội bộ $3N-6$ của một phân tử phi tuyến (hoặc $3N-5$ cho phân tử tuyến tính). Trong gần đúng Born-Oppenheimer, các hạt nhân di chuyển trên mặt phẳng năng lượng $E(x)$, là một hàm của tọa độ hạt nhân x . Khai triển hàm Taylor của năng lượng electron xung quanh một tham chiếu hình học x được đưa ra trong phương trình sau:

$$E(x) = E_0 + \Delta(x)^T F + 1/2 \Delta(x)^T H \Delta x + \dots \quad (1.39)$$

1.7.7.2. Năng lượng phân ly liên kết khi xét (DFT-D3) và không xét tới tương tác phân tán (D_e)

Năng lượng phân ly liên kết (ký hiệu D_e [kcal.mol⁻¹]) [38] là một đại lượng đo độ mạnh yếu của một liên kết hoá học. Ví dụ, khi xét năng lượng phân ly liên kết trong phân tử AB thì liên kết A–B sẽ bị phá vỡ theo phản ứng: $AB \rightarrow A + B$. D_e của phân tử này hình thành từ 2 mảnh E_A^0 và E_B^0 và được xác định bởi công thức:

$$\Delta E = E_{AB} - E_A^0 - E_B^0 = -D_e \quad (1.40)$$

Sự phát triển của lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) ngày càng hoàn thiện khi xây dựng các mô hình gần đúng xét tới sự tương tác phân tán của các nhóm phân tử trong hệ phức nghiên cứu, hình thành nên một khái niệm mới là DFT-D3. Tương tác phân tán được định nghĩa như một phần lực hấp dẫn van der Waals, tương tác thế

năng giữa nhóm phân tử và nguyên tử không liên kết trực tiếp với nhau.

Điều này cho thấy năng lượng tương tác phân tán DFT–D3 luôn là một công cụ hữu ích để giải thích hiệu ứng nhóm thế trong hợp chất nhóm 13 diyl, nhóm 14 và các hợp chất chứa kim loại chuyển tiếp tương ứng [59], [110]. Do đó, các kết quả tính toán của các phức trong luận án mà chúng tôi nghiên cứu phải xét tới tương tác phân tán, đặc biệt là để dự đoán BDE về mặt lý thuyết. Việc tính BDE và hiệu chỉnh phân tán DFT-D3 được đề xuất từ Grimme [59], [110].

1.7.8. Orbital liên kết tự nhiên

1.7.8.1. Điện tích riêng phần

Hiểu biết về hàm sóng điện tử ψ là cần thiết để hiểu về cấu trúc và tính chất của phân tử bởi vì nó cụ thể hóa tất cả thông tin về một hệ cụ thể [92], [93]. Điện tích riêng phần nguyên tử q_A thường được sử dụng trong hóa học. Để định nghĩa hóa lượng tử về tổng số electron Q_A là gán giá trị đến mỗi hạt nhân với điện tích hạt nhân Z_A

$$q_A = Z_A - Q_A \quad (1.41)$$

Sự tích hợp chính xác của tất cả các orbital được sử dụng

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (1.42)$$

dẫn đến số lượng của electron

$$N = \sum_i^{\text{occ}} \int \Psi_i^2 dr = \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} \sum_{\text{occ}} c_{\mu i} c_{\nu i} \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} dr = \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (1.43)$$

Số electron của nguyên tử A là

$$Q_A = \sum_{\mu}^{\Xi_{\mu}} \sum_{\nu}^{\Xi_{\nu}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (1.44)$$

Nơi tất cả electron của phân tử chéo của các orbital tương ứng, trong khi các electron của các phân tử ngoài đường chéo là được chia như nhau giữa các nguyên tử.

1.7.8.2. Phân tích orbital liên kết tự nhiên

Löwdin [91] đặt orbital tự nhiên là một hàm riêng $\{\theta_k\}$ theo sự giảm mật độ của toán tử cấp một $\hat{\Gamma}$

$$\hat{\Gamma} \theta_k = q_k \theta_k \quad (1.45)$$

Đại lượng này được tạo thành bằng cách giảm mật độ phân bố xác suất của hàm sóng đến mức độ từng hạt. Trong phương trình 1.45, q_k là mật độ cư trú

$$\hat{\Gamma} = N \int \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1, 2, \dots, N) d\tau_2 \dots \tau_N \quad (1.46)$$

Độ cư trú q_ϕ nội tại và bị giới hạn bởi nguyên lý loại trừ Pauli cho orbital không gian $\phi(r)$ với $0 \leq q_\phi \leq 2$ trong hệ vỏ đóng. Mặt khác, orbital tự nhiên được mô tả là có độ cư trú orbital tối đa được biểu diễn chặt chẽ theo công thức $q_\phi = \langle \phi | \hat{\Gamma} | \phi \rangle$.

Mật độ cư trú tối ưu, q_k , và orbital, $\{\theta_k\}$ thu được bởi cực đại biến phân. Tổng độ cư trú qua một phép tính bất kỳ của tập trực giao $\{\phi_k\}$ tính toán cho tất cả N electron

$$\sum_k \langle \phi_k | \hat{\Gamma} | \phi_k \rangle = \sum_k q_k = \text{Tr} \{ \hat{\Gamma} \} = N \quad (1.47)$$

Chỉ số liên kết Wiberg (WBI) là một sự đo lường bậc liên kết MO và được lấy từ tổng của các thành phần đường chéo bình phương trong ma trận mật độ giữa các nguyên tử:

$$\text{WBI}(A, B) = \sum_{i \text{ on } A} \sum_{j \text{ on } B} b_{ij}^2 \quad (1.48)$$

Tổng các chỉ số liên kết Wiberg là phép cộng tất cả các chỉ số Wiberg trong ma trận Wiberg cho mọi nguyên tử. Chỉ số gần giống với số lượng liên kết cộng hóa trị của mỗi nguyên tử hình thành. Khi phân tích tổng chỉ số này trên một phân tử nhất định, nó nên được so sánh với một chỉ số được xác định rõ trong một phần khác của các phân tử để xét xu hướng chung. Hơn nữa, WBI không phải là chỉ số liên kết duy nhất được cung cấp bởi phân tích NBO mà cũng thường thể hiện sự tương đồng gần hơn với thứ tự liên kết Pauling

Để phân tích cấu trúc và bản chất liên kết hóa học trong các hệ phức nghiên cứu thì nên sử dụng phương pháp orbital liên kết tự nhiên để nghiên cứu sự tương tác giữa các nguyên tử và phân tích các liên kết cho–nhận, đặc biệt là sự chuyển dịch electron trong phức. Mục đích của nghiên cứu này là kiểm tra khả năng áp dụng và tính bền vững của phương pháp NBO [129] khi xét tới tương tác cho–nhận của phức bằng cách tính liên kết Wiberg và NPA trong các phối tử và phức chất. Nghiên cứu các

tính chất HOMO-LUMO từ các orbital biên chiếm các mức năng lượng tương ứng. Phương pháp NBO chỉ sử dụng những dữ liệu trong orbital phân tử bị chồng lấp và ma trận mật độ, bao gồm hai bước cơ bản: một là sự trực giao hoá của orbital nguyên tử cơ bản để tạo thành các orbital nguyên tử tự nhiên, hai là orbital liên kết chuyển đổi từ orbital nguyên tử tự nhiên NAO đến bước cuối cùng là NBO.

1.7.9. Năng lượng orbital HOMO, LUMO

Thuyết orbital phân tử biên là một lý thuyết áp dụng thuyết orbital phân tử nhằm mô tả tương tác HOMO-LUMO. Thuyết này thoát tiên được Fukui đưa ra vào năm 1952 [56] nhằm giải thích sự khác nhau về hoạt tính của các vị trí trong một hiđrôcacbon thơm, khi bị tấn công từ tác nhân ái electron, dựa trên nhận xét bằng trực giác là phản ứng sẽ xảy ra ở vị trí có mật độ electron lớn nhất trong orbital bị chiếm cao nhất (HOMO). Fukui đã độc lập nghiên cứu các tương tác thông qua các quan sát orbital biên của phân tử và các tác động cụ thể của orbital phân tử có mức năng lượng cao nhất (HOMO) và orbital phân tử phản liên kết có mức năng lượng thấp nhất (LUMO) lên cơ chế phản ứng; từ đó dẫn tới tên gọi sau này của học thuyết “Thuyết orbital biên”, được áp dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực hóa học, cụ thể là dựa trên nguyên tắc sau:

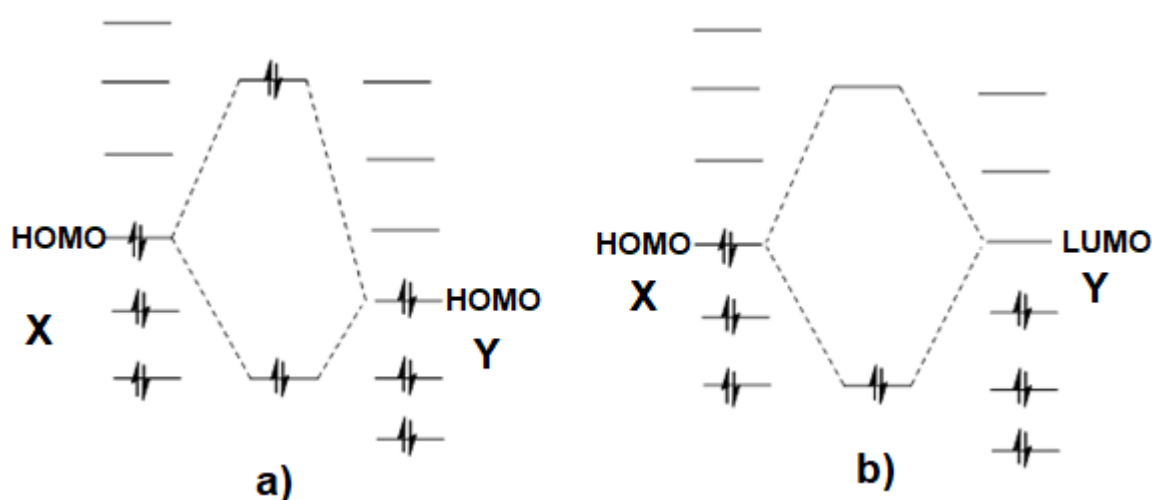
Để tính gần đúng hoạt độ phản ứng, cần phải quan sát các orbital (HOMO/LUMO) ngoài cùng (orbital biên) và cần phải thông qua ba bước quan sát hết orbital khi hai phân tử tương tác:

- Orbital liên kết của hai phân tử khác nhau thì đẩy nhau.
- Phần tích điện dương của một phân tử hút phần tích điện âm của phân tử kia.
- Orbital liên kết của một phân tử và orbital không liên kết của phân tử kia (đặc biệt là HOMO và LUMO) tương tác lẫn nhau gây ra lực hút.

** Phép gần đúng orbital biên*

Xét trường hợp hai phân tử X và Y phản ứng với nhau để cho sản phẩm Z. Khi X và Y tiệm cận nhau sẽ xảy ra các tương tác orbital như sau: Tương tác bốn electron giữa orbital bị chiếm của X và bị chiếm của Y sẽ tạo thành orbital liên kết và orbital phản liên kết. Do sự tạo thành orbital liên kết là tỏa nhiệt và sự tạo thành orbital phản

liên kết là thu nhiệt do đó hai electron phải đi vào trong để hình thành liên kết. Vì vậy, năng lượng cần thiết để bắt buộc các phân tử cùng trong tổ hợp phản liên kết lớn hơn năng lượng thu được từ tổ hợp liên kết nên hệ phản ứng sẽ trở nên kém bền. Điều này được mô tả ở Hình 1.19-a với tương tác giữa HOMO của X với HOMO của Y. Sự tương tác không electron của orbital trống của X với các orbital trống của Y sẽ không có hiệu ứng năng lượng trong hệ vì không có electron nên không có phát hoặc thu năng lượng. Ngoài ra, sự tương tác hai electron của orbital bị chiếm của X và orbital trống của Y và ngược lại có hiệu ứng giảm năng lượng. Hình 1.19-b mô tả tương tác giữa HOMO của X với LUMO của Y, có thể nhận thấy có sự giảm năng lượng của tổ hợp liên kết và không có sự tăng năng lượng của tổ hợp phản liên kết vì không có electron đi vào trong orbital.



Hình 1.16. a) Tương tác giữa HOMO của X với HOMO của Y; b) Tương tác giữa HOMO của X với LUMO của Y.

1.7.10. Phương pháp phân tách các hợp phần năng lượng gồm năng lượng phân hủy kết hợp với sự dịch chuyển điện tích trong orbital liên kết hóa trị

Phương pháp phân tích năng lượng phân hủy (EDA) là một phương pháp tính toán các dạng năng lượng một cách chính xác trong việc khảo sát các liên kết hóa học trong phân tử. Phương pháp này cho phép định lượng các liên kết hóa học trong một phân tử. Phương pháp EDA [104] được phát triển độc lập tại nhiều nhóm nghiên cứu khác nhau và gần đây là phương pháp phân tích năng lượng phân hủy kết hợp với sự

dịch chuyển điện tích trong orbitalan liên kết hóa trị (EDA-NOCV) [101], [102]. Trong phương pháp này, năng lượng tách liên kết (năng lượng phân ly liên kết), D_e , của một phân tử AB được chia thành các năng lượng tương tác nội tại ΔE_{int} và biến thiên năng lượng khi tối ưu cấu trúc phân tử ΔE_{prep} :

$$\Delta E (= -D_e) = \Delta E_{int} + \Delta E_{prep} \quad (1.49)$$

Năng lượng ΔE_{prep} là năng lượng cần thiết để thúc đẩy quá trình tách các mảnh vỡ A và B từ các cấu trúc hình học cân bằng trong trạng thái bền vững của chúng đến các dạng hình học và trạng thái electron quy chiếu có trong phân tử. Năng lượng ΔE_{int} có thể được chia thành ba phần chính:

$$\Delta E_{int} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{pauli} + \Delta E_{orb} \quad (1.50)$$

ΔE_{elstat} là năng lượng tương tác tĩnh điện giữa các mảnh vỡ, được tính toán bằng cách giữ nguyên phân bố mật độ electron của các mảnh vỡ trong cấu trúc hình học phân tử. ΔE_{pauli} là năng lượng tương tác đẩy giữa các mảnh vỡ, thực tế được tạo nên do hai electron có cùng spin không thể chiếm cùng một vị trí không gian và có thể tính toán được bằng định thức Kohn-Sham tuân theo nguyên lý Pauli (nguyên lý loại trừ Pauli). Năng lượng tương tác orbital ΔE_{orb} được tính trong bước cuối cùng của việc phân tích phân vùng năng lượng khi các orbital Kohn-Sham trở về dạng cấu trúc tối ưu.

Phương pháp EDA-NOCV kết hợp điện tích và năng lượng (charge-NOCV) để phân tích mật độ biến dạng liên quan đến sự hình thành liên kết $\Delta\rho$ trong các thành phần khác nhau của liên kết hóa học. Việc tính toán EDA-NOCV cung cấp sự đóng góp năng lượng cặp đôi phù hợp cho mỗi cặp hoặc tương tác orbital đối với tổng năng lượng liên kết. NOCV [27, 28] được định nghĩa là vector riêng của toán tử hóa trị, được đưa ra ở phương trình:

$$\hat{V}\psi_i = v_i\psi_i \quad (1.51)$$

Trong EDA-NOCV, năng lượng tương tác orbital ΔE_{orb} được tính bằng phương trình:

$$\Delta E_{orb} = \sum_{k=1}^{N/2} \Delta E_k^{orb} = \sum_{k=1}^{N/2} v_k \left[-F_{-k,-k}^{TS} + F_{k,k}^{TS} \right] \quad (1.52)$$

Trong đó, $F_{-k,-k}^{TS}$ và $F_{k,k}^{TS}$ là các phần tử của ma trận đường chéo Kohn-Sham

tương ứng với NOCVs với các giá trị riêng $-v_k$ và v_k . Năng lượng ΔE_k^{orb} của một kiểu liên kết cụ thể được xác định bằng sự kiểm tra trực quan hình dạng của các mật độ biến dạng, $\Delta\rho_k$. Do đó, phương pháp EDA-NOCV cung cấp thông tin về độ bền của tương tác orbital cả về điện tích ($\Delta\rho_{orb}$) cũng như đóng góp năng lượng (ΔE_{orb}) trong liên kết hóa học, thậm chí trong các phân tử không đối xứng (C_1).

1.7.11. Tổng quan về docking phân tử

1.7.11.1. Giới thiệu chung

Trong lĩnh vực mô hình hóa phân tử, mô phỏng lắp ghép phân tử (docking) là một phương pháp dự đoán định hướng ưu tiên của một phân tử vào phân tử thứ hai khi chúng được liên kết với nhau để tạo thành một phức chất ổn định. Các định hướng ưu tiên lần lượt có thể sử dụng để dự đoán độ mạnh liên kết giữa hai phân tử dựa trên điểm số docking cũng như vị trí gắn kết [72]. Đồng thời, docking cũng được sử dụng để thiết kế thuốc dựa vào cấu trúc mục tiêu tác động, nghiên cứu khả năng gắn kết một hay nhiều phân tử hợp chất (ligand) vào mô hình điểm gắn kết (binding site - active site) của protein, enzyme, DNA, trong không gian ba chiều [72].

Docking có vai trò quan trọng trong việc dự đoán ái lực và hoạt tính của các dược chất đối với protein, từ đó dự đoán khả năng hoạt hóa hoặc ức chế một protein chức năng. Bên cạnh đó, docking cũng giúp dự đoán tâm hoạt động và vị trí, cấu hình thuận lợi của cơ chất tham gia phản ứng khi xem xét cơ chế xúc tác của enzyme (cũng là một loại protein chức năng) [107].

1.7.11.2. Ứng dụng của docking phân tử

Docking phân tử có vai trò quan trọng trong việc dự đoán ái lực và hoạt tính của các dược chất đối với phân tử protein, từ đó có thể dự đoán được khả năng hoạt hóa cũng như ức chế của các dược chất này trên một protein chức năng. Bên cạnh đó mô hình này cũng giúp dự đoán được vùng hoạt tính/hoạt động của protein, vị trí và cấu hình thuận lợi của cơ chất khi thể hiện tương tác với phân tử protein. Chính vì những lý do trên docking phân tử đã và đang trở thành một trong những phương pháp được sử dụng phổ biến nhất hiện nay trong việc thiết kế thuốc nhằm giảm thiểu chi

phí thực nghiệm. Ngoài ra, phương pháp docking cũng giúp hiểu biết sâu hơn về các quy trình sinh hóa cơ bản giữa phân tử dược chất và phân tử protein.

1.7.11.3. Phân loại docking

Docking phân tử phân chia các phân tử sinh học ra làm 3 nhóm chính: các phân tử nhỏ (hay còn gọi là ligand), protein, và nucleic acid. Docking được chia làm 3 loại quan trọng nhất, dựa trên các mô hình tương tác sau: protein-phối tử, protein-protein, và nucleic acid-protein. Tương tác giữa ligand và protein được chia làm 2 loại chính: Sự tương hợp về hình dạng và sự tương hợp về lý-hóa học. Sự tương hợp về hình dạng là tiêu chí chính để đánh giá sự phù hợp trong quá trình docking giữa hai cấu trúc. Ngoài sự tương hợp về lý-hóa học (tương tác hydrogen cho/nhận, tương tác nhân thơm/nhân thơm, tương tác tĩnh điện, và tương tác nhóm kỵ nước/kỵ nước), cũng là một yếu tố rất quan trọng cần được xem xét trong quá trình docking [46].

Quá trình docking giữa phối tử-protein có thể được phân loại theo tính linh động của mô hình tương tác [98]. Mặt khác, tính phức tạp của quá trình docking cũng được đánh giá dựa trên tính linh động của phân tử ligand và protein.

Docking tìm ra các tương tác giữa phân tử hợp chất và điểm tác động theo 3 hướng khác nhau: (i) xem hợp chất và protein đều là những phân tử cứng (docking cứng, phương pháp này bỏ qua tính quan trọng của sự linh động); (ii) xem hợp chất là phân tử linh động (docking bán linh động, phương pháp này được sử dụng phổ biến); (iii) xem cả hợp chất và protein đều linh động (docking linh động hoàn toàn), [72].

CHƯƠNG 2: NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Luận án tập trung vào các nội dung chính sau:

- Xây dựng các phức chất các hệ phức các kim loại chuyển tiếp chứa phối tử linh hoạt YCp^* , ylidone $(X(YCp^*))_2$, XPh_3 , XPH_3), tetraylene (NHX) ($X = C, Si, Ge, Sn, Pb$; $Y = B, Al, Ga, In, Tl$) bằng Molden.

- Dùng Gaussian 09 kết hợp với Turbomole 7.0 để tối ưu năng lượng các phức đã xây dựng. Chọn cấu trúc ổn định nhất với các thông tin kèm theo về độ dài liên kết, góc liên kết chính, góc nhị diện chính, góc cong (bending angles) của hệ phức và phối tử.

- Tính các chỉ số liên kết Wiberg và phân tích mật độ điện tích tự nhiên trong hệ phức và các mảnh riêng biệt bằng chương trình NBO 3.1 chạy trên Gaussian 09 và Gaussview 05.

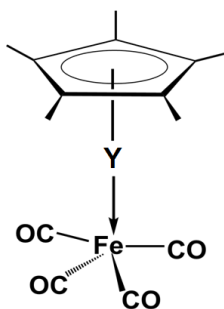
- Tính toán năng lượng phân ly liên kết khi có xét tới tương tác phân tán DFT – D3 (kcal.mol^{-1}) và không xét tới tương tác phân tán BDE – D_e (kcal/mol) của hệ phức bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ.

- Khảo sát bản chất liên kết trong phức chất chứa phối tử Cp^* bằng phương pháp EDA – NOCV tính trên phần mềm ADF 2016.01.

- Khảo sát độ bền của phức và đề xuất ứng dụng của hệ phức NHC-AgCl bằng phần mềm MOE 2015.01.

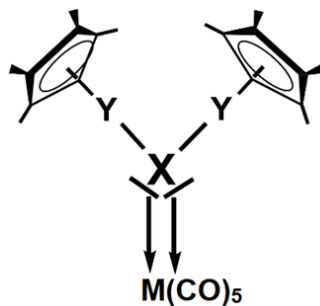
2.2. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.2.1. Hệ phức $[Fe(CO)_4-\{YCp^*\}c]$



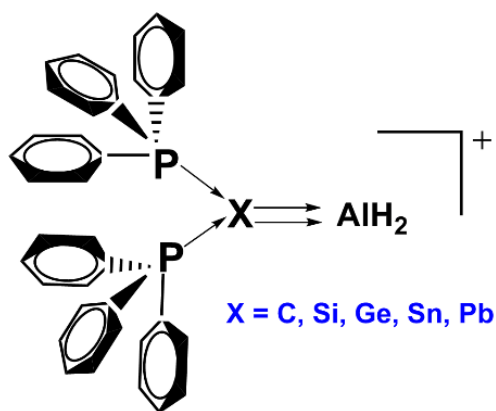
Phức $[Fe(CO)_4-\{YCp^*\}]$ với Y là B đến Tl.

2.2.2. Hệ phức $M(CO)_5$ với $\{X(YCp^*)_2\}$



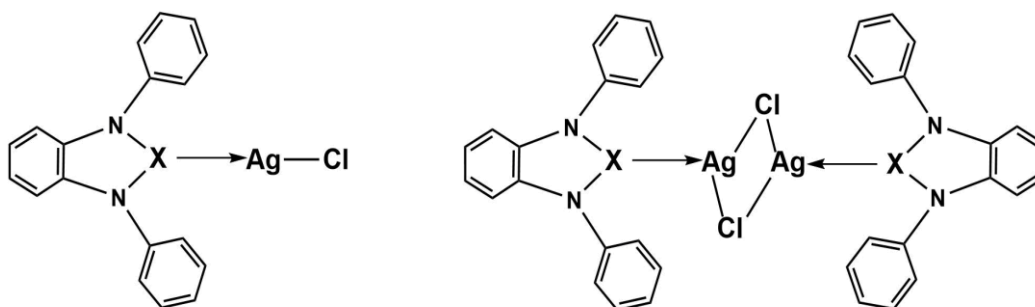
Phức $[M(CO)_5-X(YCp^*)_2]$ với M là Mo, W; X là C đến Pb; Y là B đến Tl.

2.2.3. Hệ phức AlH_2^+ với $\{X(PPh_3)_2\}$



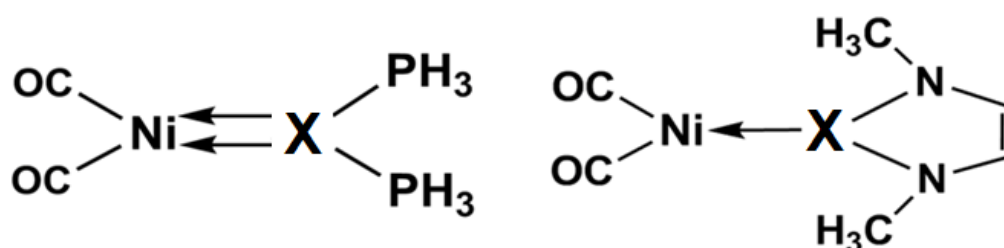
Phức $[AlH_2^+-X(PPh_3)_2]$ với X là C đến Pb.

2.2.4. Hệ phức NHX với AgCl



Phức $[NHX-AgCl]$ và $[NHX-AgCl]_2$ với X là C đến Pb.

2.2.2. Hệ phức Ni(CO)_2 với NHX_{Me} và $\text{X(PH}_3)_2$



Phức $[\text{Ni(CO)}_2\text{-X(PH}_3)_2]$ và $[\text{Ni(CO)}_2\text{-NHX}]_2$ với X là C đến Pb.

2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3.1. Các phần mềm sử dụng trong nghiên cứu

Phần mềm	Ứng dụng
Molden	Xây dựng các phức chất các hệ phức các kim loại chuyển tiếp chứa phối tử linh hoạt YCp^* , ylidone $(\text{X(YCp}^*)_2, \text{XPPH}_3, \text{XPH}_3)$, tetraylene (NHX) ($\text{X} = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$; $\text{Y} = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$)
Gaussian 09 & Turbomole 7.0	Tối ưu hóa phức, DFT – D_e (kcal/mol); DFT – D_3 (kcal/mol), tính liên kết Wiberg – NPA.
Gaussview 05	Tính toán điện tích của các mảnh trong phức.
ADF 2016.01	Tính toán trạng thái tồn tại và bản chất của liên kết dựa trên phương pháp EDA – NOCV.
Chemcraft	Xuất cấu trúc của phân tử sau khi đã tối ưu hình học; Xác định hình dạng các orbital lai hoá và mức năng lượng của phức.
Origin 8.0	Vẽ giản đồ năng lượng của phức và phối tử
MOE 2015.01	Tính toán docking; phân tích tương tác giữa phân tử hợp chất với mục tiêu tác động và biểu diễn tương tác trên mặt phẳng 2D, 3D

2.3.2. Tối ưu hóa hình học

Trong Luận án này, các phân tử nhóm đối xứng C_1 được tối ưu hình học bằng chương trình Gaussian 09 [53] kết hợp với Turbomole 6.1 [4], với gradient ở mức lý thuyết BP86 [121] [12]/SVP [133]. Hiệu ứng thế năng tương tác lỗi được áp dụng cho

việc tính toán đối với các nguyên tố có khối lượng nguyên tử lớn thuộc nhóm 13: In, Tl, nhóm 14: Sn, Pb và kim loại chuyển tiếp Mo, W, Ag, Pt, Pd [99]. Sử dụng phép gần đúng RI để tối ưu cấu trúc bằng các tập cơ sở tương ứng. Tiêu chuẩn hội tụ cho năng lượng trường tự hợp được đặt là 10^{-8} a.u và sử dụng mạng lưới biến đổi tích hợp “m4”. Các cấu trúc được tối ưu theo tiêu chuẩn của Gaussian. Tất cả các cấu trúc được xác định tại điểm có năng lượng thấp nhất trên bề mặt thế năng. Bản chất của điểm dừng trên PES được xác định bằng cách tính tần số ở năng lượng cực tiểu với cùng mức lý thuyết BP86/SVP.

2.3.3. Năng lượng phân ly liên kết khi xét (DFT–D3) và không xét tới tương tác phân tán (D_e)

Việc đầu tiên khi tính toán BDE là tối ưu hóa các phức và các phối tử tự do. Tiếp đến, tính năng lượng phân ly liên kết bằng chương trình NBO 3.1 ở mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.

Để có được kết luận quan trọng về hiệu quả tương tác giữa các phối tử và hợp chất trong phức, cần so sánh cách tính BDE khi xét và không xét đến tương tác phân tán của các nhóm thế trong phức, được tính tại mức BP86/TZVPP và mức BP86/TZVPP-D3, lấy từ tọa độ của tối ưu hình học tại mức BP86/SVP.

2.3.4. Orbital liên kết tự nhiên

Mức lý thuyết tính năng lượng điểm đơn là cùng hàm với tối ưu hóa hình học (BP86), nhưng sử dụng tập cơ sở lớn hơn TZVPP và hiệu ứng thế năng tương tác lõi cho các nguyên tử có khối lượng nguyên tử lớn được tính bằng Gaussian 09, lấy từ tọa độ của tối ưu hóa hình học tại mức BP86/SVP. Ở mức tính này, phép gần đúng RI không được sử dụng. Tiếp theo, tính liên kết Wiberg và phân tích mật độ điện tích tự nhiên trong các phối tử và phức chất tại mức BP86/TZVPP//BP86/SVP, vẽ orbital phân tử và phân tích năng lượng orbital bằng cách sử dụng phương pháp orbital liên kết tự nhiên có sẵn trong Gaussian 09.

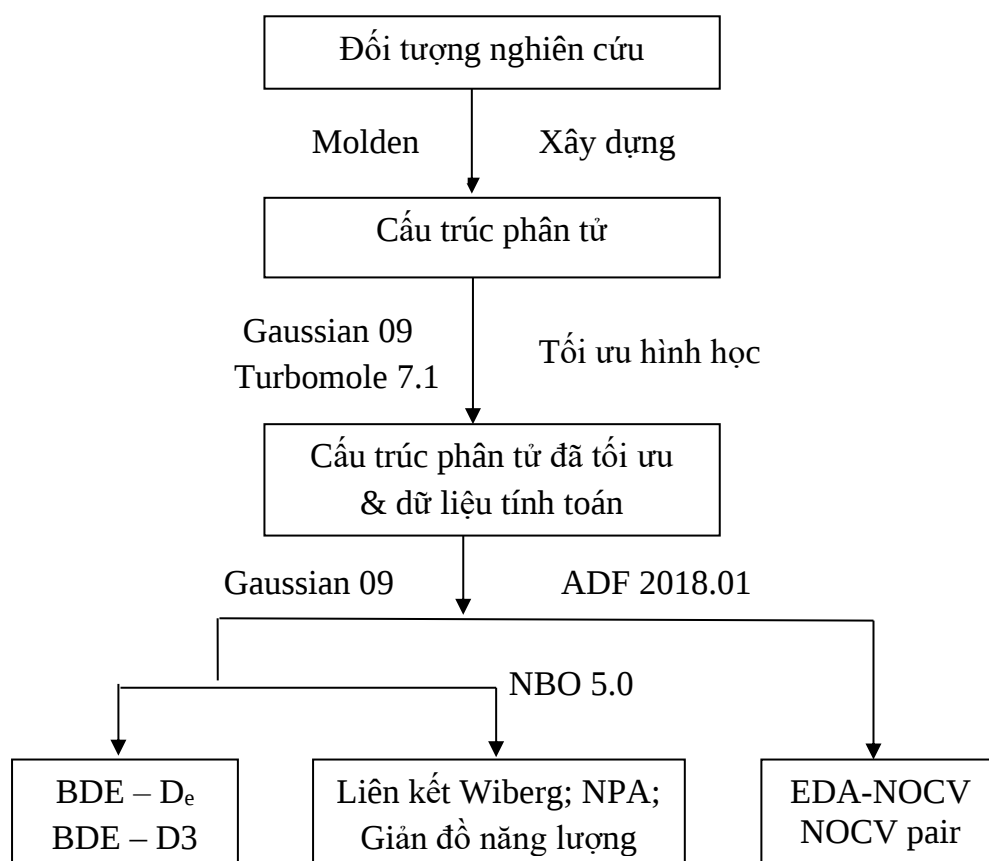
2.3.5. Phương pháp phân tách các hợp phần năng lượng gồm năng lượng phân hủy kết hợp với sự dịch chuyển điện tích trong orbital liên kết hóa trị

Sử dụng phương pháp EDA-NOCV để phân tích liên kết và tính toán cấu trúc của phức và phối tử tự do được chạy trên phần mềm ADF 2016.01 [47]. Một bộ

phụ trợ của s, p, d, e, g và STO [42] sẽ được sử dụng ứng với mật độ phân tử, đại diện cho Coulomb và thế năng tương quan trao đổi, được xác định một cách chính xác trong mỗi chu kỳ SCF [23]. Hiệu ứng tương đối vô hướng sẽ được kết hợp bằng cách áp dụng các mức gần đúng từ thứ không (ZORA) [45]. Các tính toán được thực hiện tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP để tối ưu hóa hình học và phân tích bản chất liên kết của hệ phức bằng phương pháp EDA-NOCV ứng với các hệ phân tử nhóm đối xứng C_1 .

2.3.6. Sơ đồ tổng quan nghiên cứu cấu trúc và tính chất của phức

Cấu trúc, tính chất và bản chất liên kết hóa học của các phức nghiên cứu sẽ được phân tích bằng các phương pháp hóa lượng tử hiện đại (Hình 2.2).



Hình 2.1. Sơ đồ nghiên cứu tổng quát.

Một điều cần lưu ý là từ những khảo sát trước đây cũng như những thăm dò sơ bộ ban đầu cho luận án này, chúng tôi chọn phương pháp **BP86** kết hợp với một số hàm cơ sở như **def2-SVP**, **def2-TZVPP**, và **TZ2P+** cho việc khảo sát cấu trúc và

tính chất của các hệ phức được chọn. Do phương pháp này có độ chính xác cao và phù hợp cho việc tính toán lý thuyết của các hợp chất có nhóm đối xứng C_1 cho các hệ phức được chọn (nhóm 13 và 14) [50], [52], [141], [150].

2.3.7. Phương pháp mô phỏng lắp ghép phân tử

Sử dụng mô hình docking để dự đoán các dạng năng lượng và tương tác giữa hợp chất với protein ACE2 của thụ thể chủ trong cơ thể người hoặc động vật và protein chính 6LU7 của SARS-CoV-2; khả năng ức chế SARS-CoV-2 của các cấu trúc phân tử nghiên cứu. Kết quả docking tìm ra các dẫn chất tiềm năng từ các hệ chất đã chọn. Quy trình tiến hành mô hình docking mô tả phân tử gồm 5 bước [10], [109], [144], [145]:

2.3.7.1. Lựa chọn và chuẩn bị cấu trúc mục tiêu tác động

- Lựa chọn protein.
- Xác định vị trí gắn kết: Vùng tác động của protein được xác định dựa trên vị trí ligand (bán kính 4,5 Å) và sự hiện diện các amino acid quan trọng. Các phân tử nước được loại bỏ và cấu dạng các amino acid được kiểm tra trước khi tái lập vùng tác động của enzyme.

2.3.7.2. Chuẩn bị cấu trúc phân tử hợp chất

- Xây dựng cấu trúc 3D: Cấu trúc hóa học 2D (cấu trúc phẳng) của các phân tử hợp chất được vẽ chuyển đổi tự động sang cấu trúc hóa học 3D (cấu trúc không gian ba chiều) bằng phần mềm ChemBioOffice 2018.
- Tối thiểu hóa năng lượng: Cấu trúc phân tử 3D của các hợp chất sau đó được tối thiểu hóa năng lượng bằng phần mềm SYBYL-X 1.1 với mục đích sửa chữa các giá trị không phù hợp về độ dài liên kết, góc liên kết, góc xoắn và một số tương tác không liên kết bất thường do các nguyên tử ở các phần khác nhau của phân tử chiếm cùng một khoảng trống không gian.

2.3.7.3. Mô phỏng lắp ghép lại (Re-docking)

Docking lại cấu trúc ligand đồng kết tinh trong protein: việc docking lại phân tử ligand đồng kết tinh trong cấu trúc tinh thể phối tử nhằm mục đích đánh giá tính phù hợp của các thông số docking. Quá trình này được tiến hành với 3 cấu dạng ligand như sau:

- Tách ligand từ phức chất hợp đồng kết tinh trong protein.
- Tách ligand từ phức hợp đồng kết tinh và chuẩn bị lại trong phần mềm Sybyl-X 1.1.
- Chuẩn bị phân tử ligand hoàn toàn mới (vẽ cấu trúc, tối thiểu hóa năng lượng, động lực học phân tử).

Đánh giá giá trị RMSD (Root-mean-square deviation) (thông số cho biết mức độ sai lệch của các cấu dạng ligand trên sau docking so với cấu dạng có sẵn trong cấu trúc tinh thể) và so sánh các tương tác ligand có trong cấu trúc tinh thể và tương tác tạo ra sau khi docking. Kết quả docking thực sự đáng tin cậy khi giá trị RMSD < 1.5 Å và các tương tác giữa các ligand với enzyme ban đầu khác nhau không đáng kể.

2.3.7.4. Docking phân tử vào mục tiêu tác động

- Docking ligand trong cơ sở dữ liệu đã chuẩn bị: Tiến hành quy trình docking bằng phần mềm MOE 2015.10 với các tùy chọn: phương pháp đặt các mảnh ligand vào túi gắn kết là phép tam giác phân (triangle matching); số kết quả tối đa cho mỗi bước lặp là 1000, số kết quả tối đa cho mỗi sự phân mảnh ligand là 200, giữ lại 5 cấu dạng tốt nhất của mỗi phân tử hợp chất trong phức hợp gắn kết, để tiếp tục phân tích tương tác. Cấu dạng tốt nhất là cấu dạng có điểm số docking thấp nhất (Score – kcal.mol⁻¹). Điểm số này là tổng năng lượng tiêu thụ cho sự hình thành các tương tác gắn kết giữa phân tử hợp chất với mục tiêu tác động.

2.3.7.5. Phân tích kết quả docking

- Đánh giá điểm số docking: Phân tích tương tác giữa phân tử hợp chất với mục tiêu tác động và biểu diễn tương tác trên mặt phẳng 2D, 3D bằng phần mềm MOE 2015.10 (các liên kết hydrogen, tương tác π - π , tương tác ion, tương tác cation- π). Các tương tác bề mặt van der Waals được phát hiện bởi sự tiếp xúc các bề mặt thân trước, kỵ nước giữa phân tử hợp chất và điểm gắn kết.

- Đánh giá tương tác ligand-protein.

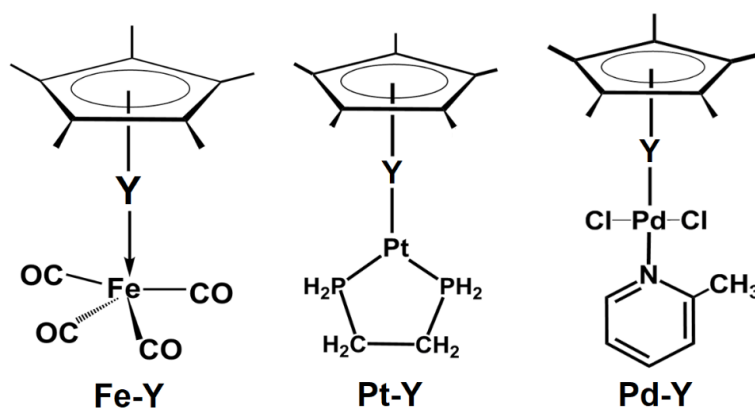
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. TÍNH TOÁN HÓA LƯỢNG TỬ VỀ CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA CÁC HỆ PHỨC

3.1.1. Cấu trúc và tính chất của hệ phức chứa phối tử nhóm 13 diyl (YCp*)

3.1.1.1. Giới thiệu

Cấu trúc và năng lượng phân ly liên kết; phân tích orbital liên kết tự nhiên, phân tích các hợp phần năng lượng kết hợp orbital liên kết hóa trị của phức $[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{YCp}^*]$ (**Fe-Y**), $[(\text{pyridine})\text{Cl}_2\text{Pd}-\text{YCp}^*]$ (**Pd-Y**), và $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{YCp}^*)_2]$ (dhpe = diphosphinoethane) (**Pt-Y**) với Y là B đến Tl; và đề xuất mô hình bản chất liên kết của hệ phức. Hình 3.1 là công thức cấu tạo của các hệ phức nghiên cứu. Kết quả của các hệ phức **Fe-Y**; **Pt-Y**; **Pd-Y** với Y là B đến Tl trong nghiên cứu này là kết quả tính toán lý thuyết đầu tiên nhằm định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tổng hợp hợp chất nhóm 13 diyl. Theo sự hiểu biết tốt nhất của chúng tôi, cho đến nay không có nhiều các kết quả thực nghiệm cho các hệ phức tương tự. Từ những khảo sát trước đây cũng như những thăm dò sơ bộ ban đầu cho thấy phương pháp **BP86** kết hợp với một số hàm cơ sở như **SVP**, **TZVPP**, và **TZ2P+** cho việc khảo sát cấu trúc và tính chất có độ chính xác cao và phù hợp cho việc tính toán lý thuyết của các hợp chất có nhóm đối xứng C_1 cho các hệ phức được chọn (nhóm 13), nên các kết quả trong luận án này được tính toán tại các mức cơ sở trên [50], [52], [141], [150].

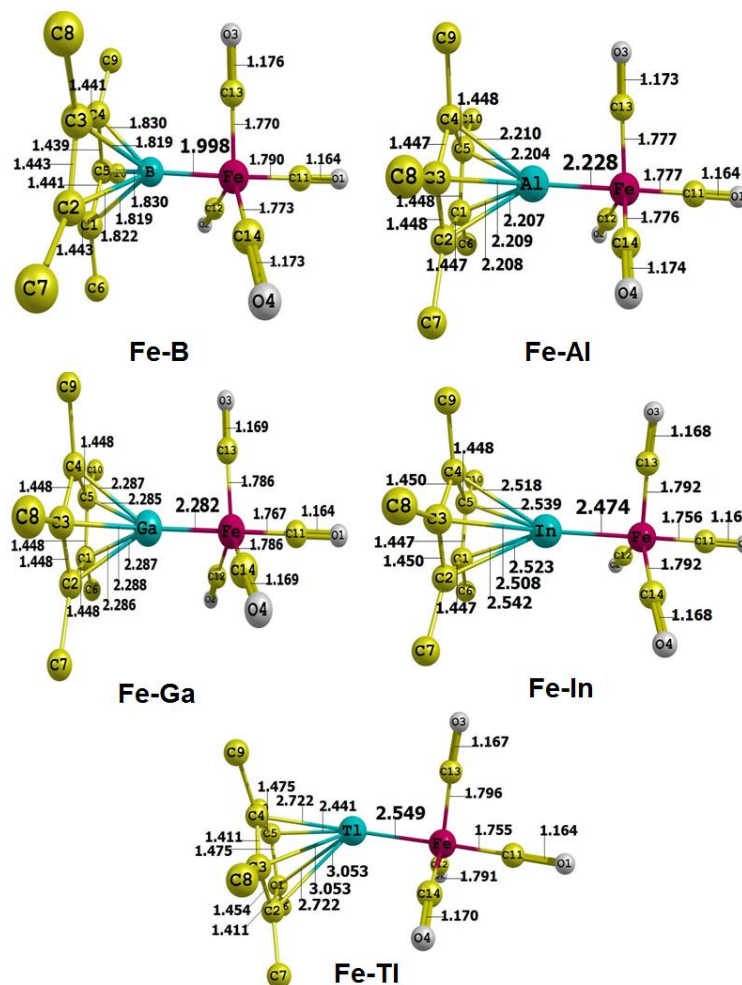


Hình 3.1. Hệ phức diyl với một số kim loại chuyển tiếp **Fe-Y**; **Pt-Y**; **Pd-Y** (Y là B đến Tl).

3.1.1.2. Cấu trúc và năng lượng phân ly liên kết của hệ phức $M-Y$

Kết quả tính toán cấu trúc hình học tối ưu của các phức $M-Y$ và phối tử YCp^* với M là Fe, Pd, Pt; Y là B đến Tl tại mức lý thuyết BP86/SVP, với các giá trị đặc trưng về độ dài, góc liên kết được trình bày ở Hình 3.2, Phụ lục 1, Phụ lục 2, và Bảng 3.1. Độ dài liên kết $M-Y$ trong phức $M-Y$ tăng từ phức boron (**Fe-B** = 1,998 Å; **Pd-B** = 1,983 Å; **Pt-B** = 2,030 Å) đến phức thalium (**Fe-Tl** = 2,549 Å; **Pd-Tl** = 2,643 Å; **Pt-Tl** = 2,822 Å). Bên cạnh đó, độ dài liên kết chính Fe-Y trong phức **Fe-Y** (với Y là B và Al) trong nghiên cứu này dài hơn so với các kết quả thực nghiệm của các phức **Fe-B** và **Fe-Al** [32], [163] trong khi đối với Y là Ga, In lại cho kết quả ngắn hơn so với kết quả thực nghiệm của các phức $[(CO)_4Fe-GaCp^*]$ và $[(CO)_4Fe-In\{HB(3,5-Me_2pz)_3\}]$ [78], [130] chi tiết trình bày trong Bảng 3.1. Ngoài ra, kết quả tính toán về độ dài liên kết Y-Fe trong nghiên cứu này gần với kết quả thực nghiệm [32], [78], [130], [163] hơn so với kết quả của phức $[(CO)_4Fe-YCp^*]$ (Y là B đến In) của Cowley và cộng sự. Trong khi đó các kết quả được công bố từ Fischer về phức $[(dhpe)Pt(AlCp)_2]$ [161] có độ dài liên kết Pt-Al = 2,358 Å ngắn hơn so với phức **Pt-Al** (2,363 Å) và phức $[(dhpe)Pt(GaCp)_2]$ có độ dài liên kết Pt-Ga là 2,439 Å dài hơn phức **Pt-Ga** (2,424 Å) [161]. Ngoài ra, phức $[(dcpe)Pt(InR_2)(CH_2t-Bu)]$ (dcpe là bis(dicyclohexylphosphino)ethane) có độ dài liên kết Pt-In là 2,608 Å [47] ngắn hơn so với phức **Pt-In** (2,642 Å).

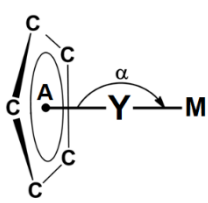
Đồng thời, Hình 3.2, Phụ lục 1, và Phụ lục 2 cũng cho thấy cấu trúc của phối tử BCp^* trong **M-B** cho thấy boron liên kết với vòng Cp^* theo kiểu liên kết η^5 , độ dài liên kết của B-C(Cp^*) nằm trong khoảng từ 1,819 ÷ 1,830 Å; 1,791 ÷ 1,816 Å; 1,831 ÷ 1,886 Å lần lượt đối với phức **Fe-B**, **Pd-B**, **Pt-B**. Bên cạnh đó, các phức có khối lượng nguyên tử nhóm 13 lớn hơn $M-Y$ (M là Fe, Pd, Pt; Y là Al đến Tl) cũng cho thấy có xu hướng liên kết η^5 từ $AlCp^*$ đến $InCp^*$. Tuy nhiên, phức **M-Tl** lại cho thấy xu hướng khác biệt, nguyên tử Tl liên kết với Cp^* có xu hướng kiểu liên kết η^3 với liên kết dài nhất và ngắn nhất là 2,441 ÷ 3,053 Å đối với phức **Fe-Tl**; còn phức **Pd-Tl** là kiểu η^3 với liên kết dài nhất và ngắn nhất là 2,502 ÷ 3,000 Å; trong khi phức **Pt-Tl** (2,376 ÷ 2,380 Å) thì có xu hướng kiểu η^5 như các nguyên tố khác trong nhóm 13.



Hình 3.2. Tối ưu cấu trúc hình học của hệ phức **Fe-B** đến **Fe-Tl** tại mức lý thuyết BP86/def2-SVP. Đơn vị độ dài liên kết là Å.

Dựa trên cấu trúc tối ưu của các phức **M-Y** (Bảng 3.1) cho thấy phối tử YCp* tạo với hợp chất kim loại chuyển tiếp góc liên kết α nhọn dần khi nguyên tử khối Y càng lớn, như phức **Fe-Y** có góc $\alpha = 180,0^\circ$ đối với Y là B, Al và Ga, góc liên kết α nhỏ dần $\alpha = 177,1^\circ$ đối với phức **Fe-In** và đạt giá trị nhỏ nhất $\alpha = 136,0^\circ$ đối với **Fe-Tl**. Tiếp đến phức **Pd-Y** có góc α xấp xỉ gần 180° đối với phức boron ($175,9^\circ$), nhưng sau đó góc α nhọn dần, và nhỏ nhất là của phức **Pd-Tl** ($135,5^\circ$). Phức **Pt-Y** có góc $\alpha = 180^\circ$ đối với phức boron, sau đó góc liên kết α giảm nhẹ đến phức thallium ($175,2^\circ$).

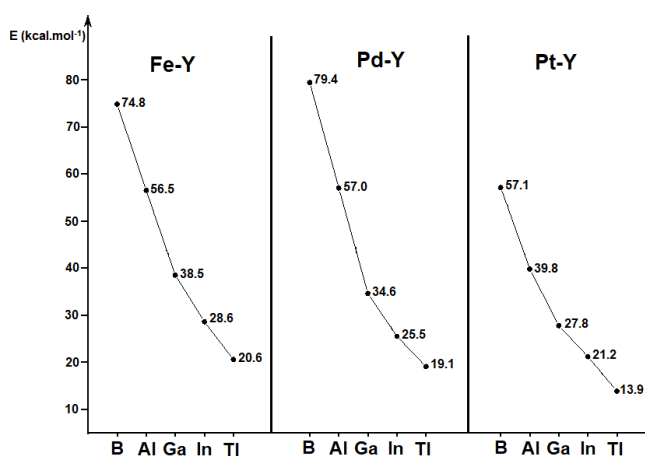
Bảng 3.1. Các tham số chọn lọc về độ dài liên kết M–Y (Å) (Các giá trị trong ngoặc được tham khảo từ các tài liệu tham khảo tương ứng), góc α° góc MYA của phức M–Y, trong đó A là điểm trung tâm của các đỉnh C1-C2-C3-C4-C5 trong vòng Cp*; và kiểu góc liên kết trong YCp* tạo bởi vòng Cp* với nguyên tố Y (M là Fe, Pd, Pt; Y là B đến Tl) được tính ở mức BP86/SVP.

Phức	Góc liên kết α°	Kiểu liên kết trong YCp* tạo bởi vòng Cp*	Độ dài liên kết M–Y (Å)
			
Fe-B	180,0	η^5	1,998 (2,010 [23])
Fe-Al	180,0	η^5	2,228 (2,231 [163])
Fe-Ga	180,0	η^5	2,282 (2,273 [78])
Fe-In	177,1	η^3	2,474 (2,463 [130])
Fe-Tl	136,0	η^3 và η^1	2,549
Pd-B	175,9	η^5	1,983
Pd-Al	158,0	η^5	2,266 (2,358 [161])
Pd-Ga	165,8	η^5	2,336 (2,439 [161])
Pd-In	145,1	η^5	2,548 (2,608 [47])
Pd-Tl	135,5	η^3	2,643
Pt-B	180,0	η_5	2,030
Pt-Al	178,7	η_5	2,363
Pt-Ga	177,6	η_5	2,424
Pt-In	177,0	η_5	2,642
Pt-Tl	175,2	η_5	2,822

Kết quả cấu trúc hình học trong Hình 3.2, Phụ lục 1, và 2 cho thấy các phức Pd và Pt có sự tương đồng đáng kể về góc liên kết α từ phức B đến phức Tl, nguyên nhân có thể do Pd và Pt cùng nằm trong cùng một nhóm 10, nên có sự tương đồng

trong tính chất. Nhưng có sự khác biệt trong góc liên kết α giữa phức $\text{Fe}(\text{CO})_4$ so với phức của Pd và Pt, trong khi các phức **Fe-Y** (Y là B đến Ga) có góc liên kết là 180° , thì phức **Pd-Y** và **Pt-Y** (Y là B đến Ga) lại có góc liên kết nhọn dần. Như vậy, khi thay đổi hợp chất kim loại chuyển tiếp liên kết với phối tử YCp^* dẫn đến sự thay đổi đáng kể về cấu trúc cũng như các thông số về góc liên kết α của hệ phức, tuy vẫn có những sự tương đồng về xu hướng độ dài liên kết chính M-Y [152].

Hình 3.3 đưa ra kết quả về BDE đối với liên kết M-Y của phức **M-Y** cho thấy giảm dần từ phức boron **M-B** đến phức thalium **M-Tl**, cụ thể, giảm từ **Fe-B** đến **Fe-Tl**; từ **Pd-B** đến **Pd-Tl**; từ **Pt-B** đến **Pt-Tl**. Bên cạnh đó, khi so sánh sự thay đổi BDE của hệ phức **Fe-Y** trong luận án này có xu hướng tương tự với phức $[(\text{CO})_4\text{Fe-YCp}]$ (Y là B đến Tl) được công bố bởi Boehme và Frenking với năng lượng phân ly liên kết cũng giảm từ $D_e = 78,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đến $D_e = 17,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [19]. Và cũng cùng xu hướng đối với phức **Fe-Y** (Y là B đến In) của Cowley [94] với năng lượng liên kết giảm từ $D_e = 89,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đến $D_e = 44,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Thêm vào đó, khi so sánh BDE của phức $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{AlCp})_2]$ ($D_e = 29,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và $[(\text{dhpe})\text{Pt}(\text{GaCp})_2]$ ($D_e = 18,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [161] là nhỏ hơn hệ **Pt-Al** ($D_e = 39,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và **Pt-Ga** ($D_e = 27,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) trong luận án này. Từ kết quả tính toán năng lượng phân ly liên kết của liên kết M-Y trong **M-Y** cho thấy các hệ phức với nguyên tử lớn hơn có liên kết yếu hơn so với những hệ phức với nguyên tử nhỏ hơn trong cùng nhóm 13 [110], [111].



Hình 3.3. Năng lượng phân ly liên kết D_e (kcal.mol^{-1}) của hệ phức **M-Y** (M là Fe, Pd, Pt; Y là B đến Tl) tính tại mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.

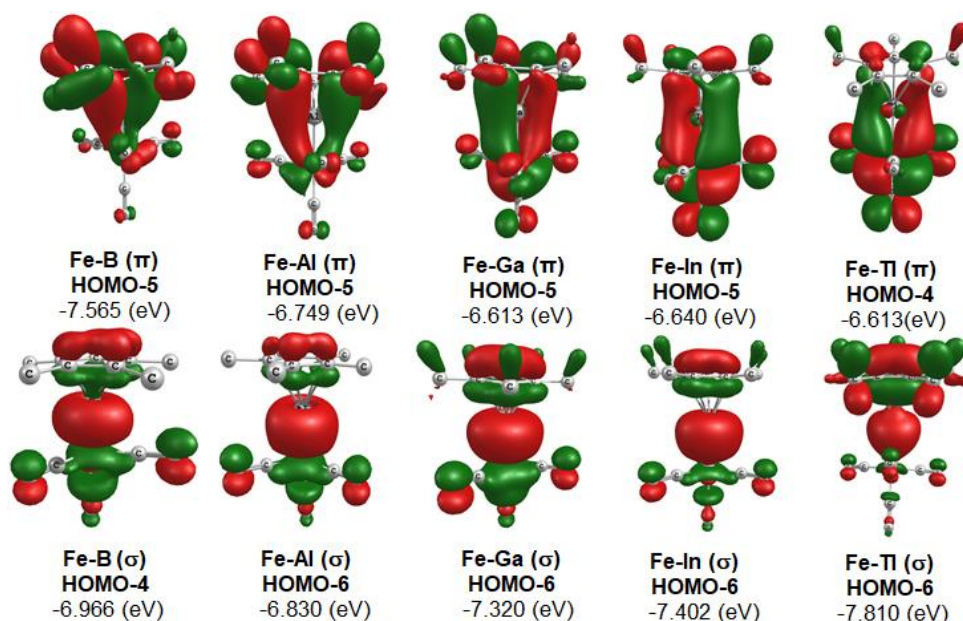
3.1.1.3. Phân tích orbital liên kết tự nhiên

Bảng 3.2. Kết quả NBO với liên kết Wiberg (WBI) và phân tích mật độ điện tích riêng phần, $q(e)$, tại mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP của hệ phức **Fe-B** đến **Fe-Tl** và các phối tử YCp* (Y là B đến Tl).

Phức	Fe-Y							Y		
	q[X]	q[Fe]	q[C]	q[W(CO)] ₅	WBI (Fe-Y)	WBI (Y-C)	WBI (Fe-C)	q [X]	q[C]	WBI (Y-C)
Fe-B	0,79	-2,37	-0,05	-0,93	0,82	0,33	1,16	-0,02	-0,05	0,33
Fe-Al	1,69	-2,54	-0,16	-1,15	0,73	0,14	1,22 1,18	0,64	-0,16	0,13
Fe-Ga	1,40	-2,42	-0,15	-0,92	0,85	0,16	1,18 1,20	0,61	-0,14	0,14
Fe-In	1,33	-2,30	-0,13	-0,84	0,84	0,15	1,21 1,18	0,60	-0,13	0,14
Fe-Tl	1,12	-2,21	-0,12 -0,04	-0,79	0,65	0,10 0,26	1,17 1,21	0,60	-0,12	0,14

Bảng 3.2 trình bày kết quả tính toán NBO đối với các phức **Fe-Y** và các phối tử tự do YCp*. Điện tích của phân tử Fe(CO)₄ trong phức mang điện tích âm và giảm từ **Fe-B** (-0,93 e) đến **Fe-Tl** (-0,79 e), ngoại trừ giá trị **Fe-Al** là -1,15 e. Liên kết Wiberg (WBI) của Fe–Y trong **Fe-Y** giảm từ **Fe-B** (0,82) đến **Fe-Al** (0,73), nhưng sau đó tăng từ **Fe-Al** lên **Fe-Ga** (0,85) và giảm từ **Fe-Ga** đến **Fe-Tl** (0,65). Liên kết Wiberg của Y–C trong các phức **Fe-Y** xấp xỉ so với các phối tử tự do YCp* (Y là B đến Tl), ngoại trừ liên kết Wiberg của Tl–C trong phức **Fe-Tl** dài hơn phối tử tự do TlCp*. Nguyên tử Fe mang điện tích âm từ -2,21 e (Y là Tl) đến -2,54 e (Y là Al). Nguyên tử boron trong phức **Fe-B** có điện tích dương nhỏ là 0,79 e, trong khi các nguyên tử có khối lượng nguyên tử nặng hơn có điện tích lớn hơn một chút so với boron từ 1,12 e (Y là Tl) đến 1,69 e (Y là Al). Điện tích của các nguyên tử C trong vòng Cp* của **Fe-Y** luôn mang giá trị âm. Kết quả NBO của phức **Fe-Y** về giá trị WBI cho thấy chỉ có một liên kết đơn từ điện tích riêng phần của nguyên tử Y cho và nguyên tử Fe nhận. Từ đây, có thể kết luận hệ phức nghiên cứu **Fe-Y** (Y là B đến Tl) là có tồn tại [50].

3.1.1.4. Orbital phân tử và mức năng lượng tương ứng



Hình 3.4. Orbital phân tử và năng lượng tương ứng của các orbital phân tử với liên kết σ và liên kết π của hệ phức **Fe-B** đến **Fe-Tl** tại mức lý thuyết BP86/TZVPP.

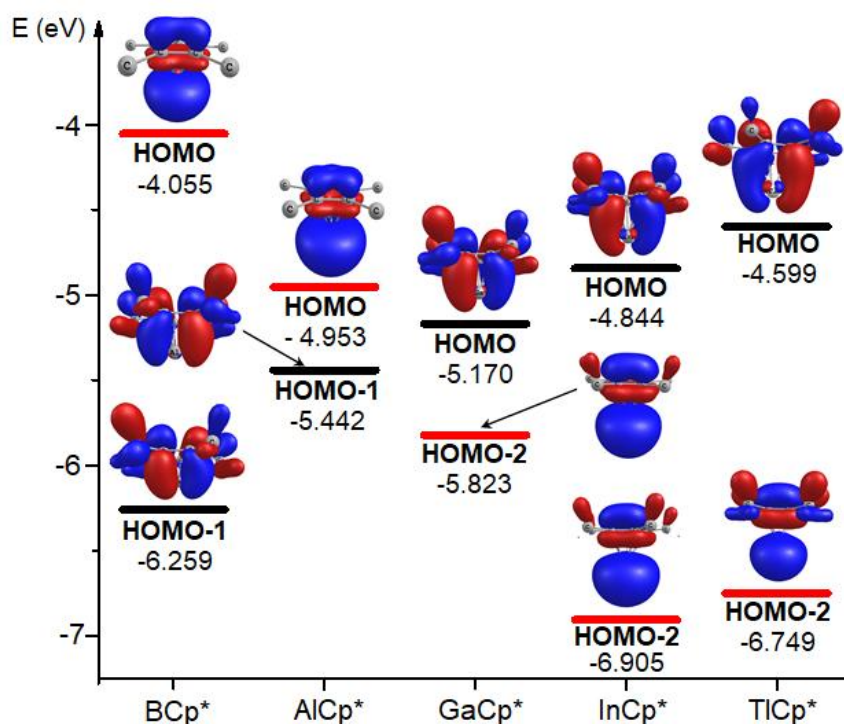
Phân tích liên kết của phức **Fe-Y** liên quan đến liên kết σ -cho và π -cho $M \leftarrow YCp^*$ (M là Fe, Pd, Pt; Y là B đến Tl) [50], [110]. Như đã đề cập trong phương pháp tính toán, các phức **M-Y** thuộc nhóm đối xứng C_1 . Do đó rất khó để xác định được orbital σ và π vì cấu trúc phân tử không thuộc dạng gương phẳng (no mirror plane). Vì thế, toàn bộ phân tử phức **M-Y** được đưa về cùng một mặt phẳng với năng lượng tối ưu hình học thấp nhất, theo quan sát ở Hình 3.4, Phụ lục 4 và 5 dễ dàng thấy hình dạng của các phức **M-Y** là orbital kiểu σ và π được tính toán ở mức BP86/TZVPP [110], [151].

Các mức năng lượng của orbital liên kết π -cho trong phức **Fe-Y** (Y là Al đến Tl) thấp hơn các orbital liên kết σ -cho, ngoại trừ phức **Fe-B** được đưa ra trong Hình 3.4. Nhưng đối với phức **Pd-Y** (Y là B đến Tl) cho thấy năng lượng của orbital liên kết π -cho cao hơn orbital liên kết σ -cho (Phụ lục 4). Cuối cùng, đối với phức **Pt-Y** cho thấy năng lượng của orbital liên kết π -cho khi Y là Ga đến Tl cũng thấp hơn các orbital liên kết σ -cho, trong khi Y là B, Al thì ngược lại (Phụ lục 5).

Từ hình dạng của các orbital phân tử chỉ ra rằng đóng góp của liên kết π theo chiều hướng $M \leftarrow YCp^*$ là rất quan trọng trong các phức **M-Y**. Phân tích trạng thái liên kết các liên kết M-Y chỉ ra rằng không chỉ có sự đóng góp mạnh $M \leftarrow YCp^*$ của liên kết σ -cho mà còn có sự đóng góp của liên kết π -cho. Do đó, các phối tử tự do YCp^* có thể chuyển một cặp electron tới nguyên tử kim loại chuyển tiếp M trong hệ phức khảo sát.

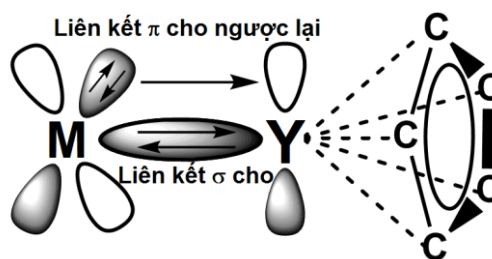
Bên cạnh đó, chúng tôi muốn trả lời thêm câu hỏi về sự ưu tiên của các phối tử kim loại cho liên kết tạo góc $\alpha < 180,0^\circ$ (Hình 3.2, Phụ lục 1, Phụ lục 2). Các dữ liệu tính toán đã được phân tích để hợp lý hóa các xu hướng dự đoán về mặt lý thuyết để vẽ ra các năng lượng orbital bị chiếm cao nhất của các phối tử tự do YCp^* . Hình 3.5 đưa ra hình dạng của các orbital bị chiếm cao nhất HOMO, HOMO-1, và HOMO-2, có các đối xứng σ hoặc π trong phối tử YCp^* . Kiểu đối xứng π của phối tử YCp^* đều ở mức HOMO, ngoại trừ phối tử BCp^* và $AlCp^*$ thì HOMO có kiểu đối xứng σ , còn HOMO-1 có kiểu đối xứng π . Hình 3.5 cũng chỉ ra mức năng lượng của hai orbital phân tử bị chiếm cao nhất có các đối xứng σ hoặc π trong phối tử YCp^* , đồng thời cũng cho thấy mức năng lượng của orbital π có xu hướng tăng, trong khi mức năng

lượng của orbital σ có xu hướng giảm theo chiều BCp* đến TCp*. Chiều hướng của mức năng lượng cao nhất của orbital σ và π đối với YCp* hợp lý hoá tính tương thích của các phối tử có khối lượng nguyên nặng hơn trong nhóm 13 khi kết hợp với kim loại, lúc này phức **M-Y** tạo liên kết σ -cho thông qua orbital π của phối tử. Kiểu tạo góc liên kết $\alpha = 180^\circ$ của các phối tử có khối lượng phân tử nhỏ như BCp* có thể do nhiều yếu tố khác nhau. Một trong số đó có thể là lực đẩy không gian, đối với kiểu liên kết $\alpha < 180^\circ$ lớn hơn là kiểu tạo góc liên kết $\alpha = 180^\circ$. Độ dài liên kết M-Y của các phức với khối lượng nguyên tử Y nhỏ thì ngắn hơn so với các phức khối lượng nguyên tử Y lớn hơn, bản chất có thể do lực đẩy Pauli, nhưng đồng thời điều này lại gây bất lợi cho sự tạo thành góc liên kết $\alpha = 180^\circ$.



Hình 3.5. Biểu đồ năng lượng orbital σ và π của phối tử tự do YCp* (Y là B đến Tl). Năng lượng tính theo đơn vị eV.

Một yếu tố khác nữa là sự lai hóa của các orbital hóa trị s/p cho của Y. Những nguyên tử đầu nhóm có dạng bát tử dễ dàng tham gia lai hóa s/p , vì bán kính orbital $2s$ và $2p$ là khác nhau không nhiều đối với mỗi nguyên tố. Ngược lại thì bán kính của các nguyên tử cuối nhóm có orbital np ($n > 2$) lớn hơn orbital ns tương ứng đáng kể, chính điều này đã làm cho sự lai hóa kém thuận lợi hơn [110].



Sơ đồ 3.1. Biểu diễn tương tác cho–nhận trong hệ phức **M-Y** (M là Fe, Pd, Pt; Y là B đến Tl) với liên kết σ -cho và liên kết π -cho ngược lại.

Từ các kết quả trên chúng tôi đề xuất Sơ đồ 3.1 thể hiện tương tác orbital hóa trị của liên kết cho nhận giữa phối tử YCp^* với kim loại chuyển tiếp M. Sơ đồ này cho thấy orbital của các phối tử tự do YCp^* liên kết với kim loại chuyển tiếp M tạo nên liên kết σ -cho $YCp^* \rightarrow M$. Phân tích trạng thái liên kết cho thấy sự cho liên kết σ từ YCp^* đến M và liên kết π -cho ngược lại từ M đến các phối tử YCp^* [152], [161].

3.1.1.5. Phân tích các hợp phần năng lượng thông qua năng lượng phân hủy kết hợp orbital liên kết hóa trị

Bảng 3.3 đưa ra các kết quả tính EDA-NOCV ở mức lý thuyết BP86/TZ2P+ sử dụng kết quả tối ưu tại mức lý thuyết BP86/SVP đối với các phức **Fe-Y** sử dụng $Fe(CO)_4$ và YCp^* như các mảnh tương tác. Giá trị BDE của liên kết Fe–Y trong phức **Fe-Y** giảm dần từ phức có khối lượng nguyên tử nhỏ hơn đến phức có khối lượng nguyên tử lớn hơn (**Fe-B**: $D_e = 82,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$; **Fe-Tl**: $D_e = 33,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Năng lượng tương tác nội tại ΔE_{int} giảm từ **Fe-B** ($-90,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Fe-In** ($-40,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), nhưng sau đó tăng nhẹ từ **Fe-In** đến **Fe-Tl** ($-45,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Năng lượng tương tác đẩy Pauli ΔE_{Pauli} , năng lượng tương tác tĩnh điện ΔE_{elstat} , và năng lượng tương tác orbital ΔE_{orb} góp phần lớn vào năng lượng tương tác nội tại ΔE_{int} của hệ phức. Trong đó, năng lượng tương tác đẩy ΔE_{Pauli} có giá trị lớn nhất là phức **Fe-B** ($204,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và giảm dần từ Y là B đến Y là Tl ($68,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Năng lượng tương tác tĩnh điện ΔE_{elstat} giảm đáng kể từ **Fe-B** ($-177,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Fe-Tl** ($-44,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Xu hướng tương tự cũng được chỉ ra cho năng lượng tương tác orbital ΔE_{orb} , cụ thể ΔE_{orb} giảm từ **Fe-B** ($-117,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Fe-Tl** ($-59,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$), ngoại trừ **Fe-Al** là $-123,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Bảng 3.3. Kết quả EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP của phức **Fe-Y** với các mảnh tương tác [Fe(CO)₄] và YCp* (Y là B đến Tl). Các phức phân tích đều thuộc nhóm đối xứng C₁. Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol⁻¹.

Phức	$\Delta E_{int}^{[a]}$	ΔE_{Pauli}	$\Delta E_{elstat}^{[b]}$	$\Delta E_{orb}^{[c]}$	$\Delta E_{\sigma}^{[d]}$	$\Delta E_{\pi}^{[d]}$	$\Delta E_{rest}^{[d]}$	ΔE_{prep}	$\Delta E (= -D_e)$
Fe-B	-90,9	204,3	-177,6 (60,2 %)	-117,5 (39,8 %)	-95,2 (81,0 %)	-18,9 (16,1 %)	-3,4 (2,9 %)	8,4	-82,5
Fe-Al	-71,9	188,8	-136,7 (52,4 %)	-123,9 (47,6 %)	-106,2 (85,7 %)	-15,6 (12,6 %)	-2,1 (1,7 %)	10,0	-61,9
Fe-Ga	-49,4	115,1	-83,9 (51, %)	-80,6 (49,0 %)	-67,6 (83,9 %)	-10,8 (13,4 %)	-2,2 (2,7 %)	6,7	-42,7
Fe-In	-40,1	87,1	-60,6 (47,7 %)	-66,5 (52,3 %)	-57,0 (85,7 %)	-7,4 (11,1 %)	-2,1 (3,2 %)	4,3	-35,8
Fe-Tl	-45,4	68,7	-44,9 (42,9 %)	-59,6 (57,1 %)	-51,6 (86,6 %)	-6,7 (11,2 %)	-1,3 (2,2 %)	11,8	-33,8

^[a] là tỉ lệ phần trăm đóng góp, với tổng năng lượng tương tác nội tại $\Delta E_{int} = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$.

^{[b], [c]} Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác hấp dẫn, $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$.

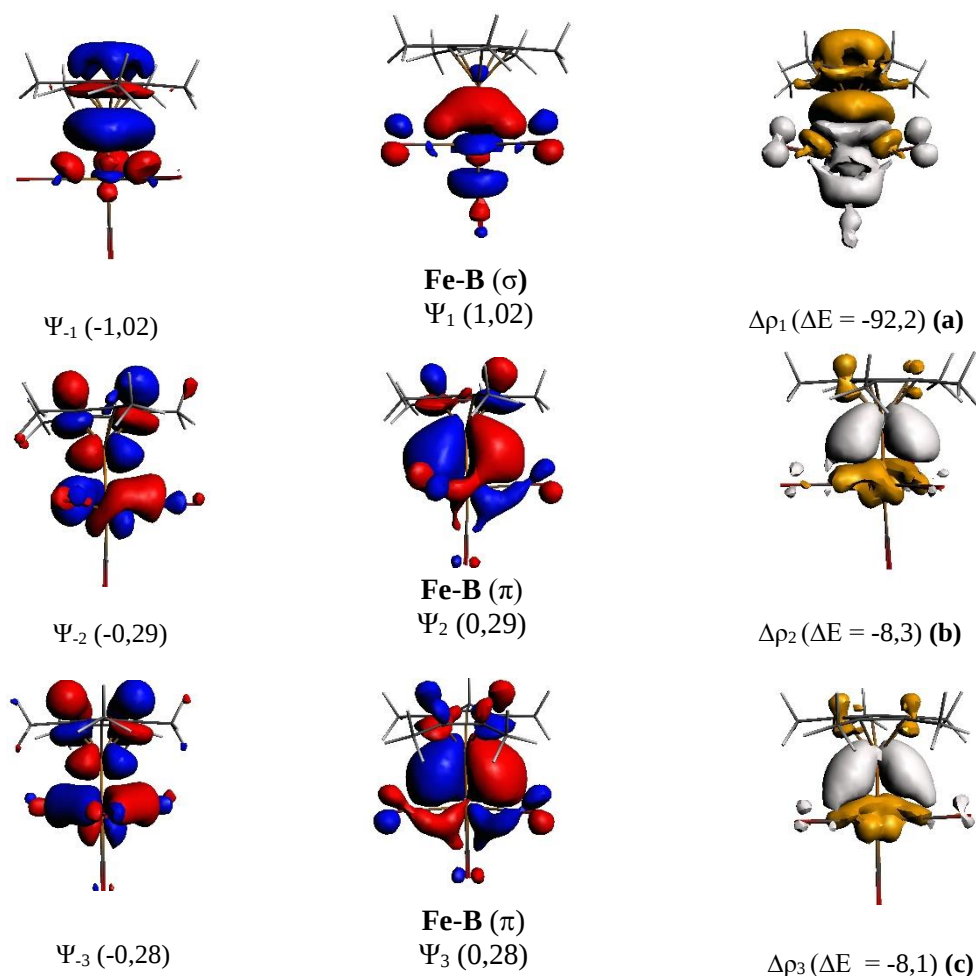
^[d] Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác orbital $\Delta E_{orb} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{rest}$.

Sự đóng góp của orbital π với năng lượng tương tác ΔE_π yếu hơn nhiều so với ΔE_σ và giảm dần đến các hệ có khối lượng nguyên tử lớn hơn của phức **Fe-Y**. Giá trị ΔE_{orb} bắt nguồn từ liên kết σ . Việc giảm độ mạnh liên kết từ **Fe-B** đến **Fe-Tl** chủ yếu là do việc giảm năng lượng tương tác tĩnh điện ΔE_{elstat} và năng lượng tương tác orbital ΔE_{orb} . Do đó, tính toán EDA-NOCV cho thấy các phối tử YCp* trong **Fe-Y** có khả năng cho liên kết σ mạnh thêm vào đó liên kết Fe-Y trong các phức **Fe-B** đến **Fe-Tl** có một phần đóng góp nhỏ sự cho liên kết π ngược lại theo chiều $(CO)_4Fe \rightarrow YCp^*$.

Bên cạnh đó, phương pháp EDA-NOCV có một đặc trưng cần khảo sát đó là sự dịch chuyển electron giữa các mảnh của hệ phức, đặc trưng này được mô tả qua NOCV. Cấu trúc của các hệ phức nghiên cứu ở Hình 3.2 cho thấy **Fe-B** đến **Fe-Ga** có cấu trúc tương tự nhau. Trong khi đó, **Fe-In** có $\alpha = 177,1^\circ$ được xem như là gần với cấu trúc của **Fe-Y** (Y là B đến Ga). Vì thế chúng tôi đưa ra mô hình các cặp orbital Ψ_k/Ψ_k cùng sự dịch chuyển NOCV với sự đóng góp lớn nhất của orbital σ và π , tương ứng là các mức năng lượng ΔE_σ và ΔE_π trong các phức **Fe-Y** (Y là B, Tl) làm đại diện, kèm theo giá trị mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho$ và năng lượng ổn định. Các phức **Fe-Al**, **Fe-Ga**, và **Fe-In** có hình dạng tương tự **Fe-B** nên Hình 3.6 và Phụ lục 6 chỉ trình bày hai phức **Fe-B** và **Fe-Tl**. Ký hiệu sự dịch chuyển điện tích trong các mảnh của hệ phức như sau: màu xanh/đỏ trong hình là kí hiệu của cặp orbital Ψ_k/Ψ_k và màu vàng/trắng cho biết mật độ dòng chảy điện tích $\Delta\rho$. Dòng chảy điện tích $\Delta\rho$ di chuyển theo chiều từ vàng sang trắng. Hình 3.6-a cho thấy cặp NOCV của orbital σ trong **Fe-B**. Cặp orbital Ψ_{-1}/Ψ_{-1} có thể được xem như là nguồn chủ yếu cho liên kết σ của các phối tử YCp* trong phức. Hình dạng của các cặp orbital cho thấy các tương tác orbital diễn ra giữa σ -cho của phối tử BCp* và hợp chất $Fe(CO)_4$. Sự đóng góp cho năng lượng tương tác ổn định orbital π (ΔE_π (kcal.mol⁻¹)) trong **Fe-Y** là nhỏ (Bảng 3.3). Hình 3.6-b và 3.6-c cho thấy sự tương tác orbital π rất yếu trong **Fe-B** đến từ sự cho liên kết π ngược lại của $(CO)_4Fe \rightarrow BCp^*$ với mật độ biến dạng $\Delta\rho_k$ ($k = 2, 3$) ổn định ở mức năng lượng lần lượt là -8,3 và -8,1 kcal.mol⁻¹. Điều này, có sự cho liên kết π ngược lại yếu từ phối tử BCp* đến $Fe(CO)_4$.

Phụ lục 6 đưa ra kết quả EDA-NOCV khác nhau đáng kể của **Fe-Tl** vì phối tử

TlCp* tạo góc liên kết $\alpha < 180^\circ$ với hợp chất $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Phụ lục 6-a cho thấy rõ ràng tương tác σ có sự dịch chuyển điện tử theo chiều $(\text{CO})_4\text{Fe} \leftarrow \text{TlCp}^*$. Mật độ biến dạng $\Delta\rho_1$ cho thấy vùng cho điện tử (màu vàng) tại TlCp* với năng lượng ổn định là $-49,70 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Phụ lục 6-b và 6-c cho thấy có sự tương tác orbital π rất yếu trong phức **Fe-Tl** do sự cho liên kết π ngược lại $(\text{CO})_4\text{Fe} \rightarrow \text{TlCp}^*$ với dòng điện tử $\Delta\rho_2$ ổn định ở mức năng lượng $-2,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và dòng điện tử $\Delta\rho_3$ ổn định ở mức năng lượng $-3,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$.



Hình 3.6. Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k với các trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE của phức **Fe-B**. Sự dịch chuyển điện tích $\Delta\rho$ di chuyển theo hướng từ màu vàng sang màu trắng. Trong đó (a) σ -NOCV của **Fe-B**; (b), (c) π -NOCV của **Fe-B**. Giá trị năng lượng tính bằng đơn vị kcal.mol^{-1} .

Như vậy, liên kết trong phức **Fe-Y** thể hiện tính chất cho liên kết σ mạnh và cho liên kết π ngược lại yếu. Tương tác π trong phức **Fe-Y** là do sự cho liên kết π ngược lại rất yếu và nó không ảnh hưởng đến độ bền liên kết. Từ kết quả trên, có thể khẳng định liên kết càng yếu khi khối lượng nguyên tử Y càng lớn là do giảm quá trình cho điện tử $(\text{CO})_4\text{Fe} \leftarrow \text{YCp}^*$, được thể hiện qua giá trị năng lượng tương tác tĩnh điện ΔE_{elstat} .

Từ các kết quả trên, có thể đưa ra một số kết luận cho hệ phức **Fe-Y**:

- Cấu trúc của hệ phức **Fe-Y** (Y là B đến Ga) có góc liên kết $\alpha = 180,0^\circ$. Trong khi, các phức có khối lượng nguyên tử lớn hơn có góc liên kết nhỏ dần, **Fe-In** với $\alpha = 177,1^\circ$, và **Fe-Tl** có $\alpha = 136,0^\circ$. Bên cạnh đó, phức **Pd-Y** có góc α xấp xỉ gần 180° đối với phức boron ($175,9^\circ$), nhưng sau đó góc α nhọn dần, và nhỏ nhất là của phức **Pd-Tl** ($135,5^\circ$). Cuối cùng là phức **Pt-Y** có góc $\alpha = 180^\circ$ đối với phức boron, sau đó góc liên kết α giảm nhẹ đến phức thalium ($175,2^\circ$). Như vậy, có sự tương đồng về xu hướng giữa góc liên kết α giữa các phức nhóm 13 diyl YCp^* khi kết hợp với các hợp chất kim loại chuyển tiếp khác nhau.

- Năng lượng phân ly liên kết của hệ **M-Y** cho thấy giảm dần từ phức boron **M-B** đến phức thalium **M-Tl** (M là Fe, Pd, Pt).

- Cuối cùng, kết quả tính toán EDA-NOCV cho thấy các phối tử YCp^* trong các phức là chất cho liên kết σ mạnh và các cặp NOCV cho thấy có một phần đóng góp nhỏ của liên kết π ngược lại từ hợp chất $\text{Fe}(\text{CO})_4$ đến phối tử YCp^* .

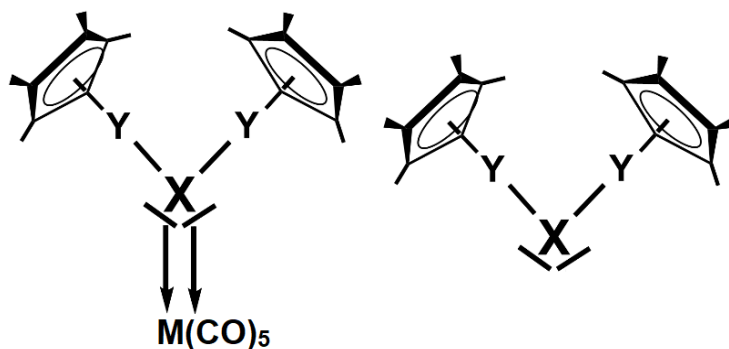
3.1.2. Cấu trúc và tính chất của hệ phức chứa phối tử ylidone

3.1.2.1. Phức của hợp chất $\text{M}(\text{CO})_5$ với phối tử $\text{X}(\text{YCp}^*)_2$

3.1.2.1.1. Giới thiệu

Hiện tại, cấu trúc và trạng thái liên kết của phức $\text{M}(\text{CO})_5$ (M là Mo, W) kết hợp nguyên tử nhóm 14 với các phối tử nhóm 13 diyl gọi là ylidone **XY** (X là C đến Pb; Y là B đến Tl) vẫn còn rất mới mẻ và chưa có nghiên cứu nào về thực nghiệm, trong khi đó phối tử carbene được biết đến là chất xúc tác trong các phản ứng hóa học khác nhau [29], [41]. Tuy nhiên, tính ứng dụng của chúng vẫn chưa được biết đến nhiều qua các nghiên cứu thực nghiệm. Trong khi các phức $\text{X}(\text{NHC})_2$ ($\text{NHC} = \text{N-}$

heterocyclic carbene) và $X(PPh)_3$ cùng thuộc hợp chất $X(0)$ hay còn gọi chung là ylidone như **XY** đã được nghiên cứu trong thời gian gần đây cho thấy tính chất rất đặc biệt. Do đó, mục này nghiên cứu hệ phức ylidone **M-XY** nhằm mục đích hiểu sâu hơn về bản chất liên kết trong hệ phức này và những tính chất trong hợp chất. Hình 3.7 trình bày công thức cấu tạo của các hợp chất nghiên cứu trong mục này. Từ tham khảo tài liệu và nghiên cứu sơ bộ về nhóm 13 và 14 nên đã chọn phương pháp **BP86** kết hợp với một số hàm cơ sở như **SVP**, **TZVPP**, và **TZ2P+** cho việc khảo sát cấu trúc và tính chất của các hệ phức được chọn, vì phương pháp này có độ chính xác cao và phù hợp cho việc tính toán lý thuyết của các hợp chất có nhóm đối xứng C_1 [50], [52], [141], [150].



Hình 3.7. Phức **M-XY** và phối tử tự do **XY** với M là Mo, W; X là C đến Pb, Y là B đến Tl.

3.1.2.1.2. Cấu trúc và năng lượng phân ly liên kết của phối tử ylidone với hợp chất $M(CO)_5$

Cấu trúc hình học tối ưu của hệ phức từ **M-XB** đến **M-XTl** và phối tử tự do **XB** – **XTl** (M là Mo và W; X là C đến Pb) tại mức lý thuyết BP86/SVP được đưa ra trong Hình 3.8, Phụ lục 7-9 và Bảng 3.4.

Hình 3.8 và Phụ lục 7 thể hiện xu hướng độ dài liên kết X–M của các phức $M(CO)_5$ với hệ ylidone **XY** đều giảm dần từ hệ phức boron đến hệ phức thalium. Tuy nhiên, khi xét độ dài liên kết X–M từ các hệ phức carbene đến phức plumbylone, lại thấy xu hướng tăng dần từ hệ phức **M-CY** đến hệ phức **M-PbY**, xu hướng này phù hợp với các nghiên cứu gần đây về hệ ylidone [50], [110], [111], [141]. Bảng 3.4 đưa ra các giá trị góc α và η của hệ phức **M-XY**. Nguyên tử Y là B đến In liên kết với

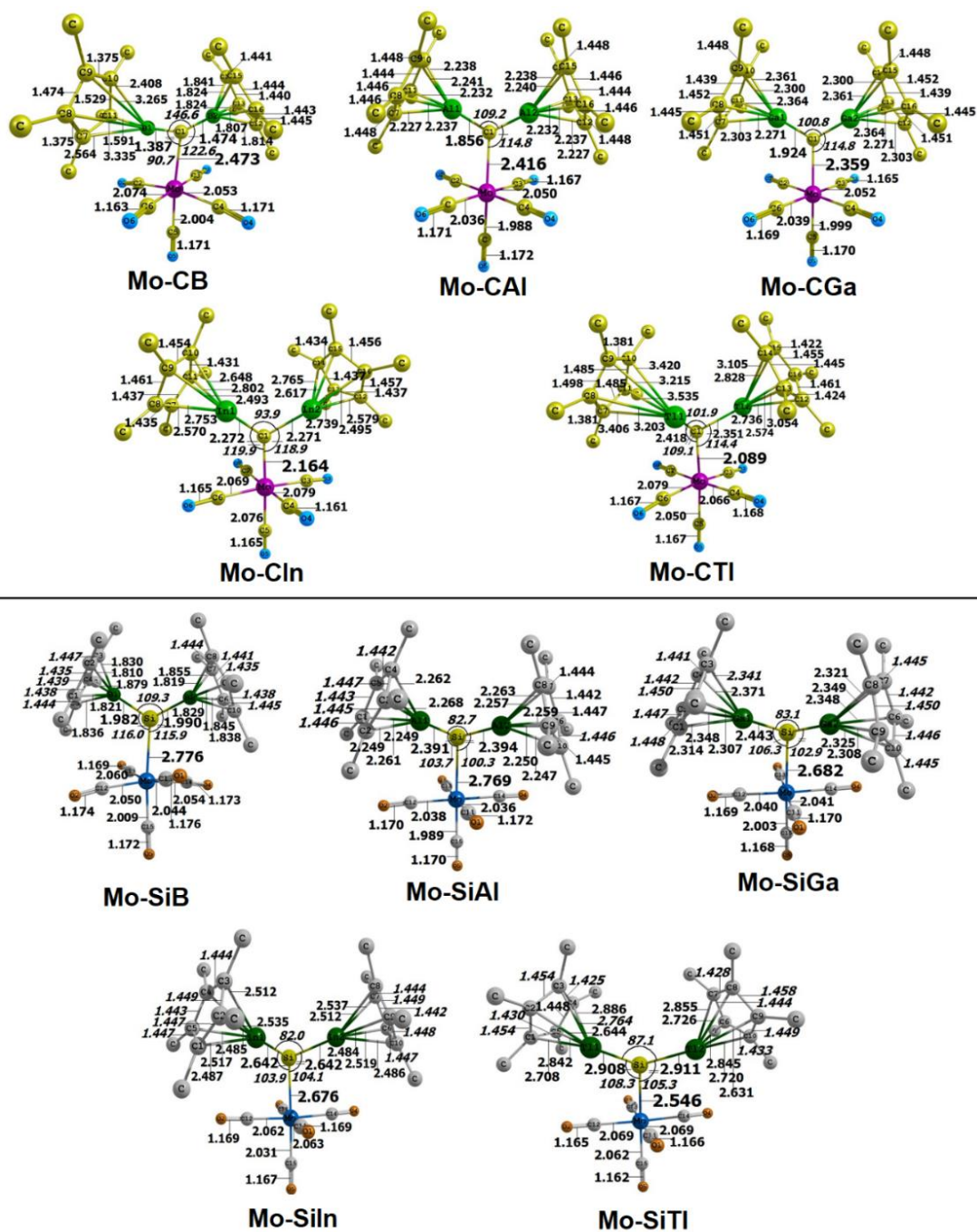
vòng Cp* trong **M-XY** thể hiện kiểu liên kết η^5 , ngoại trừ hệ phức **Mo-CB** cho thấy phối tử **CB** có nguyên tử B1 liên kết kiểu κ (η^1) đến nguyên tử C trung tâm với liên kết dài nhất và ngắn nhất là 3,335 và 1,591 Å, trong khi nguyên tử B2 lại là kiểu liên kết η^5 đến nguyên tử C trung tâm với liên kết dài nhất và ngắn nhất tương ứng là 1,841 và 1,807 Å. Tuy nhiên, phức **M-XTi** lại thể hiện xu hướng khác biệt, cụ thể độ dài của Ti với nguyên tử cacbon của vòng Cp* trong phức **W-XTi** (X là Si đến Pb) có giá trị thay đổi trong khoảng 2,644÷2,886 của **Mo-SiTl**; 2,643÷2,864 Å của **W-GeTi**; 2,642÷2,860 Å của **W-SnTi**, và 2,649÷2,854 Å của **W-PbTi**. Điều này cho thấy liên kết Ti-Cp* nằm giữa cấu hình η^3 và η^5 . Nhưng trường hợp của phức **Mo-CTi** là một ngoại lệ với nguyên tử Ti1 có xu hướng tạo liên kết η^3 đến nguyên tử C của vòng Cp* có độ dài nhất và ngắn nhất của liên kết Ti1-C của vòng Cp* là 3,535 và 3,203 Å, trong khi nguyên tử Ti2 là kiểu giữa η^3 và κ (η^1) đến nguyên tử C của vòng Cp* thể hiện giá trị giữa 3,105 và 2,574 Å [83].

Bảng 3.4 và Hình 3.8 và Phụ lục 7 cung cấp thông tin về góc α tạo góc nhọn dần giữa phối tử **XY** và mảnh kim loại $M(CO)_5$. Tổng quát lại, giá trị góc α của liên kết M-X-Z trong phức giảm dần theo xu hướng sau: carbone > silylone > germylone > stannylone > plumbylone, đặc biệt đối với các hệ nặng hơn như **W-SnY** và **W-PbY** có góc α càng nhọn hơn (Y là B đến Ti). Xu hướng góc α của hệ phức ylidone trong nghiên cứu này tương tự như các nghiên cứu gần đây về hệ phức $W(CO)_x$ ($x = 4, 5$), ví dụ, từ 180,0° trong $[(CO)_5W-C(PPh_3)_2]$ giảm đến 114,5° trong $[(CO)_5W-Pb(PPh_3)_2]$, và từ 178,7° trong $[(CO)_4W-Ge(PPh_3)_2]$ đến 99,3° trong $[(CO)_4W-Pb(PPh_3)_2]$ [110], [111]. Đối với mỗi hệ phức của nguyên tố nhóm 14, hệ phức boron thể hiện giá trị gần nhất với 180,0°, đó là 162,7° của phức **Mo-CB**; $\alpha = 139,2^\circ$ ở **Mo-SiB**; 125,1° của **W-GeB**; 112,9° ở **W-SnB**; và 107,3° ở **W-PbB**. Đối với hệ phức **M-XY** (X là C, Si), góc α giảm dần từ hệ phức B đến các hệ phức có khối lượng nguyên tử lớn hơn như **Mo-CIn** ($\alpha = 134,9^\circ$); **Mo-SiIn** ($\alpha = 105,9^\circ$); **W-GeIn** ($\alpha = 106,5^\circ$); **W-SnIn** ($\alpha = 99,8^\circ$); **W-PbIn** ($\alpha = 97,4^\circ$). Trong khi đó, giá trị góc α nhỏ nhất được quan sát thấy trong phức **W-XAl** (X là Ge, Sn, Pb) là 98,8° cho **W-GeAl**;

94,4° cho **W-SnAl**; và 91,6° cho **W-PbAl**. Tuy nhiên, góc α có sự tăng dần trở lại từ hệ In đến hệ Tl trong phức **M-XY** (M là Mo, W; X là C, Si, Ge, Sn, Pb), cụ thể là 137,1° của **Mo-CTl**; 113,5° của **Mo-SiTl**; 110,9° của **W-GeTl**; 105,3° của **W-SnTl**; và 102,7° của **W-PbTl**. Cấu trúc hình học của các phối tử tự do **XY** được đưa ra trong Phụ lục 8 và 9 cho thấy các vòng Cp* trong các phối tử **XB** thể hiện các giá trị độ dài liên kết khác nhau khi tạo thành hai nhóm B1Cp* và B2Cp* [83].

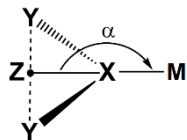
Cụ thể, nguyên tử B trong phối tử **CB** tạo thành kiểu liên kết η_1 với vòng Cp* với độ dài liên kết nằm trong khoảng 1,553÷3,177 Å, trong khi phối tử **SiB** thì nguyên tử B2 tạo thành kiểu liên kết η^1 với vòng Cp*, bởi độ dài liên kết giữa B2-C lớn nhất và nhỏ nhất có giá trị lần lượt là 2,652 và 1,612 Å, còn nguyên tử B1 liên kết với vòng Cp* theo kiểu η^5 với liên kết dài nhất và ngắn nhất là 1,859 và 1,805 Å. Bên cạnh đó, phối tử **XB** liên kết kiểu η^5 đến các nguyên tử cacbon của vòng Cp* có độ dài liên kết ít thay đổi từ 1,812 Å đến 1,847 Å của **GeB**, 1,808 Å đến 1,835 Å của **SnB**, và 1,813 Å đến 1,839 Å của **PbB**. Tuy nhiên, nguyên tử B2 trong phối tử **XB** tạo kiểu liên kết η^3 đến nguyên tử cacbon của vòng Cp* có độ dài liên kết thay đổi đáng kể, như 1,605-2,598 Å của **GeB**; 1,600-2,544 Å của **SnB**; và 1,597-2,549 Å của **PbB**. Thêm vào đó, phối tử **SiTl** lại có một liên kết Tl-C (vòng Cp*) ngắn (2,442 Å), hai liên kết Tl-C (vòng Cp*) dài (2,841 và 2,723 Å) và hai liên kết Tl-C (vòng Cp*) dài hơn là 3,235 và 3,169 Å.

Xu hướng tương tự đối với phối tử **CTl** với độ dài liên kết dài nhất và ngắn nhất tương ứng là 2,364 Å và 3,462 Å, như vậy, kiểu liên kết của Tl-C (vòng Cp*) trong phối tử **CTl** là giữa kiểu liên kết η^3 và η^1 . Riêng đối với các phối tử germylone, stannylone, plumbylone, Tl thể hiện xu hướng liên kết η^3 trong liên kết của nó với Cp* với các liên kết dài nhất và ngắn nhất là 2,458 Å và 3,208 Å của **GeTl**; 2,507 Å và 3,065 Å của **SnTl**; 2,513 Å và 3,064 Å của **PbTl**. Bên cạnh đó, các cấu trúc của **XY** với X là C đến Pb; Y là Al, Ga, In cho thấy các phối tử Cp* có kiểu liên kết η^5 với Y có các giá trị độ dài liên kết Y-C (vòng Cp*) thay đổi ít, chỉ trừ trường hợp của phối tử **CGa**, **CIn**, **SiIn** là thuộc kiểu liên kết η^3 [83].



Hình 3.8. Tối ưu cấu trúc hình học của hệ phức **Mo-XB** đến **Mo-XTI** tại mức lý thuyết BP86/def2-SVP (X là C, Si). Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là (°).

Bảng 3.4. Các tham số chọn lọc về góc α° là góc W-X-Z của phức **M-XY** chứa $[\text{W}(\text{CO})_5]$ và $[\text{X}(\text{YCp}^*)_2]$, trong đó Z là trung điểm của khoảng cách Y-Y; và kiểu góc liên kết trong YCp^* tạo bởi vòng Cp^* với nguyên tố Y (M là Mo, W; X là C đến Pb; Y là B đến Tl) được tính ở mức BP86/SVP.

Phức	Góc liên kết α°	Kiểu góc liên kết trong YCp^* tạo bởi vòng Cp^*
		
Mo-CB	162,7	$\kappa(\eta^1)$ và η^5
Mo-CAl	136,6	η^5
Mo-CGa	131,1	η^5
Mo-CIn	134,9	η^3
Mo-CTl	137,1	η^3 và $\kappa(\eta^1)$
Mo-SiB	139,2	η^5
Mo-SiAl	109,7	η^5
Mo-SiGa	106,0	η^5
Mo-SiIn	105,9	η^5
Mo-SiTl	113,5	η^5 và η^3
W-GeB	125,1	η^5
W-GeAl	98,8	η^5
W-GeGa	104,4	η^5
W-GeIn	106,5	η^5
W-GeTl	110,9	η^5 và η^3
W-SnB	112,9	η^5
W-SnAl	94,4	η^5
W-SnGa	98,6	η^5
W-SnIn	99,8	η^5
W-SnTl	105,3	η^5 và η^3
W-PbB	107,3	η^5
W-PbAl	91,6	η^5
W-PbGa	96,2	η^5
W-PbIn	97,4	η^5
W-PbTl	102,7	η^5 và η^3

Kết quả cấu trúc của các hệ phức **M-XY** cho thấy không có sự khác biệt nhiều giữa các hệ phức của hợp chất $\text{Mo}(\text{CO})_5$ và $\text{W}(\text{CO})_5$, nguyên nhân có thể do Mo và W cùng thuộc nhóm 6. Đó là lý do chúng tôi lựa chọn tính toán lý thuyết cho hệ ylidone nhẹ với $\text{Mo}(\text{CO})_5$ và các hệ nặng với $\text{W}(\text{CO})_5$ để có một góc nhìn toàn diện khi so sánh về tính chất giữa các hệ phức trong cùng một nhóm nguyên tố.

Nhiều nghiên cứu lý thuyết đã chỉ ra rằng tương tác phân tán có thể ảnh hưởng đến các dự đoán lý thuyết về BDE [59], [60], [110]. Vì thế các hệ phức **M-XY** cần phải xét tới tương tác phân tán bởi nó có thể có ảnh hưởng đến kết quả tính toán, đặc biệt là các dự đoán lý thuyết về BDE. Bảng 3.5 đưa ra năng lượng phân ly liên kết khi xét (DFT-D3) và không xét (D_e) tương tác phân tán của liên kết M-X trong phức **M-XY** với M là Mo, W; X là C đến Pb; Y là B đến Tl được tính ở mức BP86/TZVPP và BP86/TZVPP-D3, lấy từ tọa độ tối ưu hình học tại mức BP86/SVP.

Đầu tiên, xét các phức của **M-XY** với M là Mo, W; X là C đến Pb; Y là B đến Tl có kết quả năng lượng phân ly liên kết tăng dần từ hệ phức carbone đến hệ phức plumbylone như **Mo-CB** là 28,7 đến **W-PbB** là 50,5 kcal.mol⁻¹; **Mo-CAl** là 40,9 đến **W-PbAl** là 46,2 kcal.mol⁻¹; **Mo-CGa** là 38,5 đến **W-PbGa** là 49,9 kcal.mol⁻¹; **Mo-CIn** là 44,8 đến **W-PbIn** là 49,6 kcal.mol⁻¹; **Mo-CTl** là 51,3 đến **W-PbTl** là 52,8 kcal.mol⁻¹. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với năng lượng phân ly liên kết khi xét đến tương tác phân tán, Năng lượng này cũng tăng dần từ **M-CY** đến phức **M-PbY** với M là Mo, W, Y là B đến Tl; **Mo-CB** là 50,8 đến **W-PbB** là 74,8 kcal.mol⁻¹; **Mo-CAl** là 62,8 đến **W-PbAl** là 66,9 kcal.mol⁻¹. Ngoài ra, so sánh BDE của phức **M-XY** trong nghiên cứu này với giá trị BDE của các phức trước đó cho thấy có sự tương đồng với phức pentacarbonyl vonfram và tetracarbonyl vonfram với phối tử ylidone cho thấy tăng dần từ 25,1 đến 44,6 kcal.mol⁻¹ của phức $[\text{W}(\text{CO})_5\text{-X}(\text{PPh}_3)_2]$ [110] và tăng nhẹ từ 45,8 đến 50,0 kcal.mol⁻¹ của phức $[\text{W}(\text{CO})_4\text{-X}(\text{PPh}_3)_2]$ [111] và phức $\text{W}(\text{CO})_5\text{-X}(\text{PH}_3)_2$ thay đổi từ 41,8 đến 52,3 kcal.mol⁻¹ với X là C đến Pb [113]. Giá trị hiệu chỉnh phân tán (ΔE) của phức tương đối đồng đều nhau trong khoảng 19,0 đến 24,0 kcal.mol⁻¹ đối với các phức **M-XY**. Trong đó đối với hệ **Mo-XY** (X là C, Si), giá trị ΔE nhỏ nhất là của phức thalium, và lớn nhất của hệ boron. Còn đối với

hệ **W-GeY** thì giá trị ΔE nhỏ nhất cũng là của phức Tl nhưng lớn nhất lại là hệ Al. Điều quan trọng là sự tăng BDE của liên kết M-Y của phức **M-XY** khi xét tới tương tác phân tán xuất phát từ lực hút giữa nhóm thế YCp* và hợp chất M(CO)₅, không liên quan đến độ bền liên kết nội tại M-Y.

Bảng 3.5. Kết quả tính năng lượng phân ly liên kết (kcal.mol⁻¹) khi xét (DFT-D3) và không xét (D_e) tương tác phân tán của phức và giá trị hiệu chỉnh phân tán (ΔE) của phức **M-XY** tại mức lý thuyết D_e-BP86/TZVPP và DFT-D3-BP86/TZVPP (M là Mo, W; X là C đến Pb; Y là B đến Tl).

Complex	D _e (kcal.mol ⁻¹)	DFT-D3 (kcal.mol ⁻¹)	ΔE
Mo-CB	28,7	50,8	22,1
Mo-CAl	40,9	62,8	21,9
Mo-CGa	38,5	59,7	21,3
Mo-CIn	44,8	64,9	20,1
Mo-CTl	51,3	70,8	19,5
Mo-SiB	26,8	51,2	24,4
Mo-SiAl	42,2	63,2	21,0
Mo-SiGa	44,9	65,1	20,2
Mo-SiIn	48,5	68,2	19,7
Mo-SiTl	53,7	72,8	19,1
W-GeB	44,4	66,7	22,3
W-GeAl	45,5	68,9	23,4
W-GeGa	48,9	69,7	20,8
W-GeIn	50,0	69,9	19,9
W-GeTl	53,6	72,3	18,7
W-SnB	49,0	71,5	22,5
W-SnAl	46,7	66,6	19,9
W-SnGa	49,5	68,1	18,6
W-SnIn	49,9	70,6	20,7
W-SnTl	53,9	75,7	21,8
W-PbB	50,5	74,8	24,3
W-PbAl	46,2	66,9	20,7
W-PbGa	49,9	69,7	19,8
W-PbIn	49,6	70,5	20,9
W-PbTl	52,8	75,0	22,2

Dữ liệu tính toán đưa ra trong Bảng 3.5 cho thấy năng lượng tương tác phân tán xuất phát từ liên kết cộng hoá trị [110], [151]. Hiệu ứng nhóm thế của nhóm YCp^* ảnh hưởng đến sự tăng dần độ bền nội tại của liên kết $M-X$ trong phức **M-XY** khi khối lượng nguyên tử nguyên tố X trở nên lớn hơn [110], [111]. Do đó, có thể nhận thấy rằng BDE khi xét tới tương tác phân tán thì liên kết $M-X$ của phức **M-XY** trở nên mạnh hơn khi khối lượng nguyên tử nguyên tố X càng lớn. Điều này cho thấy ảnh hưởng của nhóm Cp^* đến BDE của liên kết $M-X$ trong phức **M-XY** có liên quan đến bản chất độ bền của phức [50], [110].

3.1.2.1.3. Phân tích orbital liên kết tự nhiên

Giá trị liên kết Wiberg WBI và phân tích mật độ điện tích riêng phần, q (e), của phức **M-XY** và các phối tử tự do **XY** (M là Mo, W; X là Si đến Pb; Y là B đến Tl) được đưa ra trong Phụ lục 10 và 11. Điện tích của hợp chất $Mo(CO)_5$ và $W(CO)_5$ luôn mang giá trị điện tích âm và nằm trong khoảng từ $-0,76$ đến $-1,0$, và có xu hướng tăng dần từ phức silylone đến phức plumbylone. Nguyên nhân có thể do độ âm điện giảm dần trong nhóm 14, do đó điện tích của nguyên tử X dương dần từ Si đến Pb. Giá trị WBI của liên kết $M-X$ trong phức **M-XE** tăng dần từ **Mo-XB** đến **Mo-XTl** (**Mo-SiB** (0,60) đến **Mo-XTl** (0,98); **Mo-GeB** (0,58) đến **Mo-GeTl** (0,98); **Mo-SnB** (0,60) đến **Mo-SnTl** (0,84); **Mo-PbB** (0,55) đến **Mo-PbTl** (0,81)). Liên kết Wiberg của $X-Y$ và $Y-Y$ trong phức **M-XY** luôn thấp hơn so với các phối tử tự do **XY** (X là Si đến Pb; Y là B đến Tl).

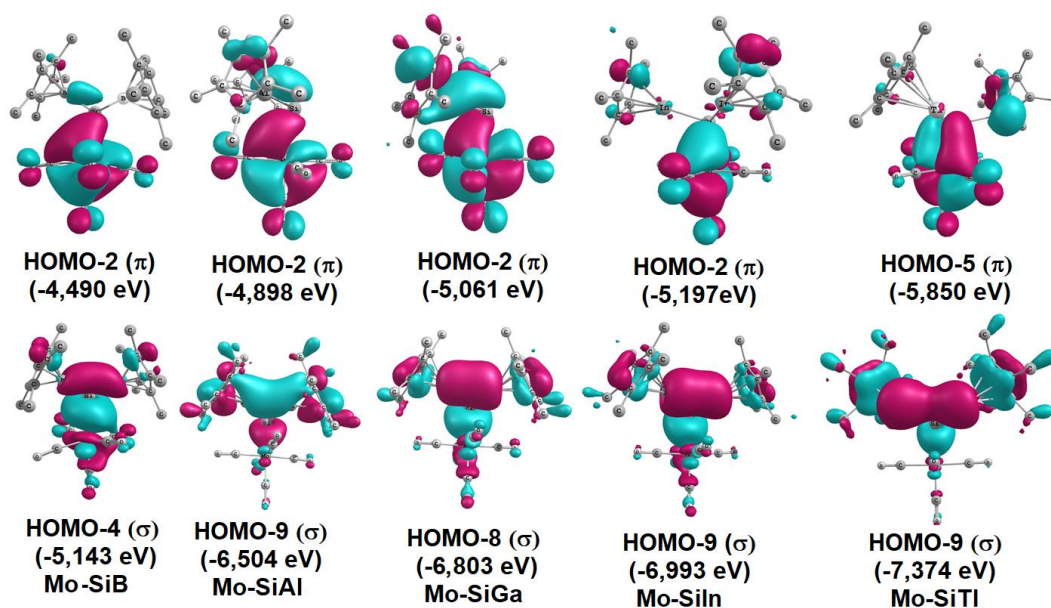
Điện tích của nguyên tử molybden và wolfram trong **M-XY** luôn mang giá trị âm từ $-1,80$ e đến $-2,38$ e. Bên cạnh đó, điện tích của nguyên tử X trong **M-XY** luôn âm đối với hệ silylone **Mo-SiY** từ $Ga = -0,1$ e đến $Tl = -0,48$ e; nhưng luôn mang giá trị dương đối với $X = Ge, Sn, Pb$ trong phức **W-XY**, ngoại trừ giá trị của hệ phức **W-XAl**. Điện tích của nguyên tử Y trong **M-XY** luôn mang giá trị dương từ $0,24$ đến $1,18$. Điện tích của nguyên tử Y trong phức **M-XY** luôn lớn hơn so với trong các phối tử tương ứng **XY**. Kết quả NBO của các phức **M-XY** thể hiện tương tác tĩnh điện của liên kết $M-X$ trong phức là rất mạnh. Thực tế là trong phức **M-XY**, nguyên tử kim

loại luôn mang điện tích âm, còn nguyên tử X chỉ mang điện tích âm đối với hệ silylone và mang điện tích dương khi X là Ge, Sn, Pb (ngoại trừ các hệ phức Al) vẫn có thể thể hiện lực hút rất lớn [10, 11]. Từ đây, cho thấy không có sự liên quan giữa sự phân bố điện tích, liên kết Wiberg với năng lượng phân ly liên kết trong các phức chứa ylidone [10, 11]. Như vậy với các kết quả ở mục này cho thấy hệ phức nghiên cứu **M-XY** (Y là B đến Tl) có thể tồn tại với các đặc trưng liên kết hóa học [110], [111].

3.1.2.1.4. *Orbital phân tử và mức năng lượng tương ứng*

Hệ phức **M-XY** thuộc nhóm đối xứng C_1 , do đó, phải đưa toàn bộ phân tử phức **M-XY** về cùng một mặt phẳng với năng lượng tối ưu hình học thấp nhất. Vì thế, quan sát từ Hình 3.9 và Phụ lục 12 dễ dàng xác định hình dạng của các orbital thuộc kiểu σ và π được tính toán tại mức BP86/TZVPP. Vì hình dạng và mức năng lượng của hệ **Mo-CY** tương tự với hệ **Mo-SiY**, và hệ **W-XY** (X là Ge, Sn) tương tự hệ **W-PbY**, nên ở đây chúng tôi chỉ trình bày hai hệ phức **Mo-SiY** trong Hình 3.9 và hệ phức **W-PbY** trong Phụ lục 12.

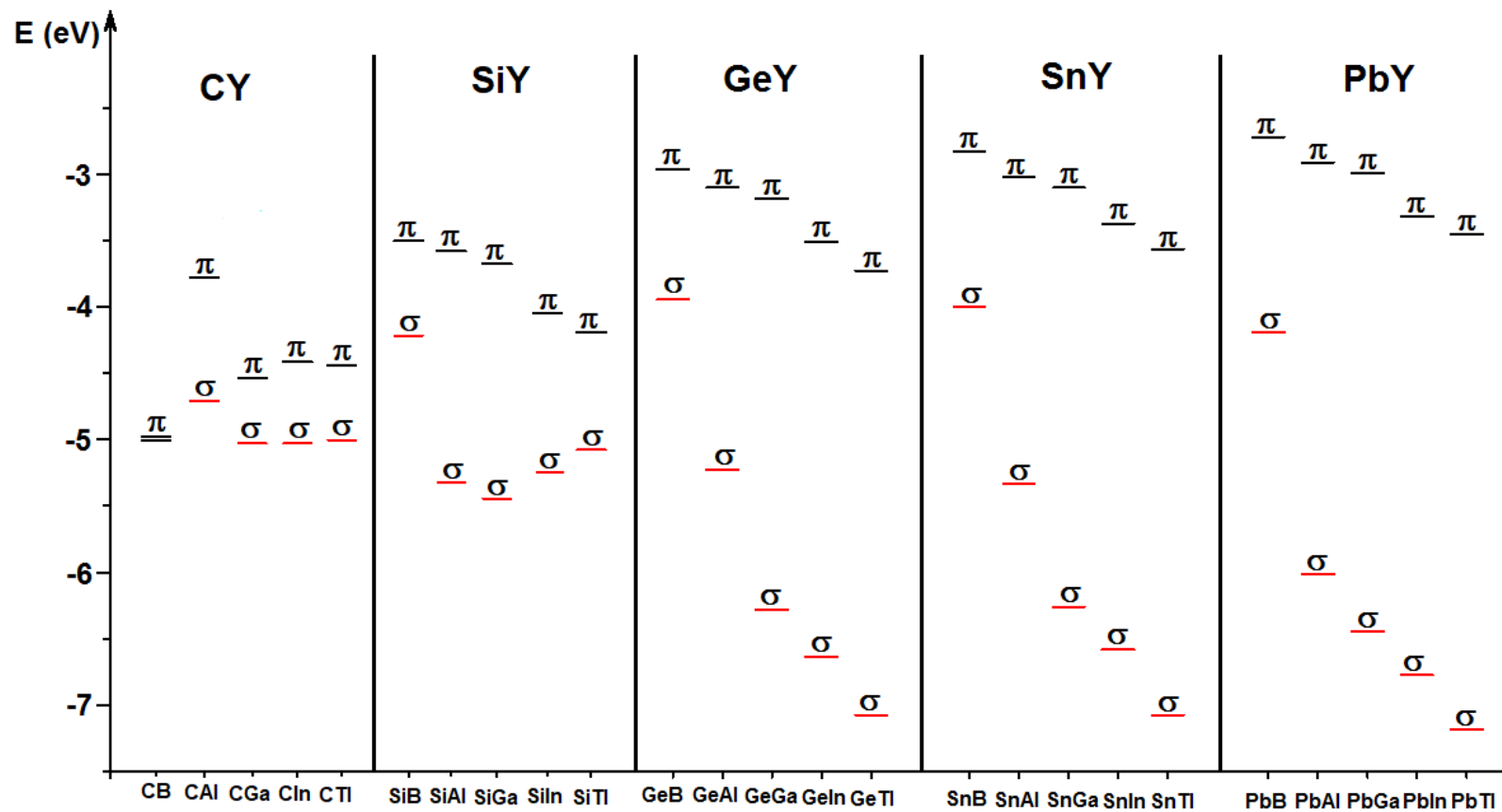
Các mức năng lượng của orbital liên kết π -cho của hệ phức **M-XY** cao hơn so với các orbital liên kết σ -cho. HOMO-2 của phức **Mo-SiY** cho thấy kiểu đối xứng π , ngoại trừ của phức **Mo-SiTl** là HOMO-5. Trong khi đó HOMO-4, HOMO-8, và HOMO-9 của **Mo-SiB** đến **Mo-SiTl** thể hiện đối xứng dạng σ . Nhưng đối với hệ **W-PbY**, kiểu đối xứng π là HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-6; còn HOMO, HOMO-3, HOMO-4 là kiểu đối xứng dạng σ . Từ hình dạng của orbital phân tử cho thấy liên kết π -cho theo chiều $(CO)_5M \leftarrow X(YCp^*)_2$ quan trọng trong các phức **M-XY**. Dựa vào hình dạng của các orbital phân tử, phân tích liên kết của phức cho thấy phức **M-XY** có liên kết σ -cho mạnh và có sự đóng góp đáng kể của liên kết π -cho. Do đó, chúng tôi đề xuất phối tử $X(YCp^*)_2$ có thể chuyển hai cặp electron tới hợp chất nhận $M(CO)_5$ [50], [110].



Hình 3.9. Orbital phân tử và năng lượng orbital của các orbital phân tử với liên kết σ và liên kết π của hệ phức **Mo-SiY** với Y là B – Tl tại mức lý thuyết BP86/TZVPP.

Ngoài ra, chúng tôi muốn trả lời thêm câu hỏi về sự ưu tiên của các phối tử kim loại với kiểu tạo góc liên kết $\alpha < 180^\circ$ giữa phối tử $X(YCp^*)_2$ cho electron và hợp chất nhận electron $Mo(CO)_5$ và $W(CO)_5$. Các dữ liệu tính toán đã được phân tích để hợp lý hóa các xu hướng dự đoán về mặt lý thuyết để vẽ orbital phân tử và xác định mức năng lượng orbital tương ứng của các phối tử tự do **XY** (X là C đến Pb; Y là B đến Tl). Phụ lục 13 và 14 hiển thị mức năng lượng của orbital HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-5 và HOMO-6 với các kiểu đối xứng σ hoặc π trong phối tử **XY**. Các phối tử **XY** có kiểu đối xứng π đều ở mức HOMO và kiểu đối xứng σ ở mức HOMO-1, HOMO-2, HOMO-5 và HOMO-6.

Giản đồ trên Hình 3.10 cho thấy năng lượng của hai orbital phân tử chiếm chỗ cao nhất có đối xứng σ hay π của phối tử **XY**. Dễ dàng thấy rằng, trong **XY**, mức năng lượng của orbital π tăng, trong khi đó orbital σ có năng lượng trở nên thấp hơn khi nguyên tử khối của X lớn hơn. Chiều hướng của mức năng lượng cao nhất của orbital σ hay π đối với phối tử **XY** hợp lý hoá tính tương thích của các phối tử có nguyên tử khối lớn hơn với kiểu phối trí tạo góc α càng nhỏ khi kết hợp với hợp chất kim loại [110].



Hình 3.10. Biểu đồ năng lượng orbital σ và π của phối tử XY (X là C, Si, Ge, Sn, Pb; Y là B đến Tl) tại mức BP86/TZVPP.

Bảng 3.6. Sự phân cực liên kết σ M–X và lai hóa tại nguyên tử X (%s; %p) từ kết quả phân tích NBO của phức **M-XY** (M là Mo, W; X là C, Ge, Sn, Pb; Y là B đến Tl). Kết quả tính toán tại mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.

Phức	Sự phân cực		Lai hóa	
	M–X			
	% (M)	% (X)	%s (X)	%p (X)
Mo-CB	47,3	52,7	15,7	84,2
Mo-CAI	23,6	76,4	37,8	61,9
Mo-CGa	26,4	73,6	37,2	62,7
Mo-CIn	30,7	69,3	38,4	61,5
Mo-CTI	36,2	63,8	39,1	60,8
W-GeB	35,4	64,6	40,8	59,2
W-GeAl	39,0	61,0	10,4	88,5
W-GeGa	40,3	59,7	13,3	86,2
W-GeIn	43,8	56,2	15,7	83,9
W-GeTI	46,9	53,1	17,1	82,6
W-SnB	36,8	63,2	43,3	56,3
W-SnAl	44,7	55,3	9,4	89,5
W-SnGa	46,1	53,9	11,4	88,3
W-SnIn	48,7	51,3	11,7	88,0
W-SnTI	54,6	45,4	12,3	87,3
W-PbB	38,7	61,3	37,8	61,8
W-PbAl	45,6	54,4	7,8	91,6
W-PbGa	47,2	52,8	8,6	91,1
W-PbIn	48,4	51,6	9,3	90,3
W-PbTI	56,2	43,8	11,4	88,2

Sự lai hóa của orbital hóa trị s/p tại nguyên tử X khẳng định rằng các nguyên tử dễ dàng tham gia lai hóa s/p vì bán kính của orbital 2s và 2p là tương tự nhau. Ngược lại, bán kính của orbital np với $n > 2$ có bán kính lớn hơn nhiều so với bán kính của orbital ns khiến cho việc lai hóa ít thuận lợi hơn. Sự phân cực của liên kết M–X của liên kết σ được đưa ra bởi phân tích NBO trong **M-XY** và sự lai hóa của nguyên tử X trình

bày ở Bảng 3.6. Sự phân cực của liên kết M-X về phía nguyên tử X, có đặc tính $\%p > 56\%$, trừ trường hợp của phức **Mo-CB** là không bị phân cực ($\%Mo = 47,3$ và $\%X = 52,7$). Liên kết M-X trong phức ylidone **M-XY** bị phân cực mạnh về phía nguyên tử X, cụ thể nguyên tử C ($60,8 \div 84,2\%$), nguyên tử Ge ($59,2 \div 88,5\%$), nguyên tử Sn ($65,3 \div 89,5\%$), và nguyên tử Pb ($61,8 \div 91,6\%$). Liên kết M-X trong **M-XY** tại nguyên tử X có thành phần điện tử $\%p$ tăng từ **Mo-CY** đến **W-PbY** (Y là Al đến Tl), trừ hệ phức **Mo-CB** đến hệ **W-CTl** có xu hướng giảm dần. Nguyên nhân của sự khác biệt này xuất phát từ liên kết trong phối tử **CB** có thể thấy trong Phụ lục 13 là chỉ tồn tại liên kết π , và góc liên kết B-C-B trong Phụ lục 8 là xấp xỉ gần 180° , do đó lai hóa của nguyên tử cacbon ở đây là lai hóa sp. Một điều khác biệt nữa của các hệ phức boron so với phức của các nguyên tố nhóm 13, là sự lai hóa của nguyên tử X với thành phần điện tử $\%s$ trong phức **W-XB**, 40,8%, 43,3% và 37,8% tương ứng với **W-GeB**, **W-SnB** và **W-PbB**. Điều này giải thích góc α gần với 180° của nguyên tử trung tâm X trong các phức boron **W-GeB**, **W-SnB**, **W-PbB** gần với kiểu lai hóa sp^2 ; trong khi đó, các nguyên tử X trong các phức Y là Al đến Tl thể hiện chủ yếu đặc tính lai hóa của orbital p giữa việc cho liên kết σ của mảnh kim loại $W(CO)_5$ và orbital π của các phối tử, dẫn đến liên kết mạnh hơn, được thể hiện từ giá trị của các góc liên kết α gần như là góc vuông [110]. Tóm lại, các hệ ylidone nặng có xu hướng phân cực mạnh hơn và góc liên kết α nhọn dần.

3.1.2.1.5. Phân tích các hợp phần năng lượng thông qua năng lượng phân hủy kết hợp với orbital liên kết hóa trị

Phụ lục 15-17 đưa ra các kết quả tính EDA-NOCV ở mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP của các phức **M-XY** sử dụng $[Mo(CO)_5]$, $[W(CO)_5]$ và $[X(YCp^*)_2]$ làm các mảnh tương tác (X là Si, Ge, Sn, Pb; Y là B đến Tl). Năng lượng phân ly liên kết của hệ **M-XY** tăng từ phức **Mo-SiY** đến phức **W-PbY**. Nhìn chung, các giá trị tính D_e của phức **M-XY** phù hợp với các giá trị thu được từ phân tích DFT tại mức BP86/TZVPP//BP86/SVP (Phụ lục 15 đến 17). Bên cạnh đó, khi xét BDE, D_e (kcal.mol⁻¹) theo nhóm 13, nó cũng tăng từ hệ phức **M-XB** đến **M-XTl**, cụ thể từ 25,7 đến 54,4 trong phức **Mo-SiY**; từ 44,6 đến 54,7 trong phức **W-GeY**; từ 49,3 đến 54,2 trong phức **W-SnY**; từ 50,9 đến 54,3 trong **W-PbY**. Nguyên nhân của chiều hướng này có thể do năng lượng tương tác tĩnh điện cũng tăng từ **M-XAl** đến **M-XTl**. Đặc biệt là phức bo có năng lượng ΔE_{prep} khá lớn (19,8 kcal.mol⁻¹ (**W-GeB**), 17,2 kcal.mol⁻¹ (**W-**

SnB) và 17,0 kcal.mol⁻¹ (**W-PbB**)) khi so với các phức khác của nguyên tố trong nhóm 13. Điều này dẫn đến các giá trị ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} của phức bo đều lớn hơn phức của Al, Ga khi X là Ge, Sn, Pb. Đây là do hệ phức B có giá trị D_e không cách quá xa với các hệ khác trong nhóm 13 khi X là Ge, Sn, Pb.

Kết quả tính toán EDA-NOCV cho thấy ΔE_{int} có các giá trị cao nhất là -70,1, -74,1, -67,1 và -67,9 kcal.mol⁻¹ tương ứng với **Mo-SiTl**, **W-GeTl**, **W-SnTl** và **W-PbB**. Giá trị ΔE_{int} của các phức **Mo-SiIn**, **W-GeB**, **W-SnB** và **W-PbTl** tương ứng là -58,1, -64,4, -66,5 và -66,2 kcal.mol⁻¹. Cuối cùng là các giá trị ΔE_{int} thấp hơn của các phức **Mo-SiY** (Y là B đến Ga), **W-GeY** (Y là Al đến In), **W-SnY** (Y là Al đến In), **W-PbY** (Y là Al đến In) có giá trị tương đối gần nhau. Xu hướng thay đổi của ΔE_{orb} và ΔE_{Pauli} tương tự như ΔE_{int} . Sự đóng góp lớn nhất của giá trị ΔE_{int} xuất phát từ năng lượng ΔE_{elstat} và ΔE_{orb} . Phụ lục 15, 16, 17 cũng cho thấy sự đóng góp của ΔE_{σ} vào tương tác orbital ΔE_{orb} là khá lớn và nằm trong khoảng 73,0 và 89,8%. Sự đóng góp của ΔE_{π} vào tương tác orbital ΔE_{orb} của phức **M-XY** là nhỏ (11,0 đến 24,8%) khi so với sự đóng góp của ΔE_{σ} . Do đó sự đóng góp của orbital π của ΔE_{π} là yếu hơn nhiều so với sự đóng góp của orbital σ của ΔE_{σ} trong phức **M-XY**. Kết quả tính toán EDA-NOCV cho thấy tương tác hấp dẫn chủ yếu trong liên kết M-X xuất phát từ lực hút tĩnh điện [110], [111]. Các tính toán của EDA-NOCV cho thấy các phối tử **XY** trong các phức **M-XY** cho liên kết σ mạnh và liên kết π yếu.

Phụ lục 18-21 đưa ra mô hình các cặp orbital Ψ_{-k}/Ψ_k cùng với những thông tin NOCV trong các phức **W-XY** (X là Si, Ge, Sn, Pb; Y là B, Al, Tl) làm đại diện, kèm theo giá trị mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho$ và năng lượng ổn định. Các phức **Mo-XY** có hình dạng tương tự như phức **W-XY**; và **W-XGa** và **W-XIn** có hình dạng tương tự **W-XAl**, do đó không được đưa ra trong Phụ lục 18-21. Màu đỏ/xanh là kí hiệu của cặp orbital Ψ_{-k} , Ψ_k và màu xanh/vàng là kí hiệu sự dịch chuyển điện tích trong hệ **W-XY** (X là Ge, Sn, Pb). Dòng chảy điện tích $\Delta\rho$ di chuyển theo hướng từ màu xanh sang màu vàng trong hệ **W-XY** (X là Ge, Sn, Pb).

Phụ lục 18 cho thấy cặp NOCV của orbital σ trong **W-XY**. Cặp orbital Ψ_{-1}/Ψ_1 chính là nguồn quan trọng cho liên kết σ của các phối tử **X** trong phức. Hình dạng của các cặp orbital cho thấy có tương tác σ từ mảnh cho $X(\text{YCp}^*)_2$ đến mảnh nhận $\text{W}(\text{CO})_5$

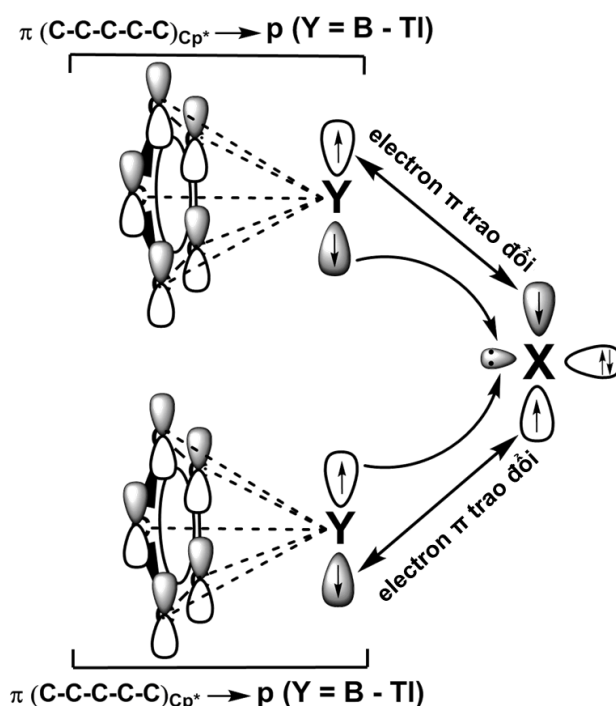
và mật độ biến dạng $\Delta\rho_1$ với mức năng lượng ổn định là khá lớn. Nhìn chung, các giá trị của $\Delta\rho_{\sigma 1}$ xấp xỉ 80% tổng năng lượng ΔE_{σ} (Bảng 3.9 và 3.10), từ $-59,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đến $-68,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **W-XB**, từ $-49,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đến $-57,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đối với **W-XAl** và từ $-63,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đến $-64,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đối với **W-XTi**. Do đó, các cặp orbital Ψ_1/Ψ_{-1} có thể được coi là nguồn chủ yếu góp phần tạo liên kết σ cho các phối tử ylidone $X(\text{YCp}^*)_2$ trong phức **W-XY**. Ngoài ra, mật độ biến dạng cho thấy dòng điện tích di chuyển từ nguyên tử X cho đến nguyên tử nhận W. Điều này xác nhận hướng liên kết σ từ phối tử ylidone đến mảnh kim loại $(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow X(\text{YCp}^*)_2$ bằng phân tích NBO (Phụ lục 10 và 11).

Mặc dù thực tế là các đóng góp của π ổn định ΔE_{π} nhỏ hơn của σ ổn định ΔE_{σ} trong **W-XY** với các giá trị mức năng lượng thấp hơn 13 kcal.mol^{-1} . Năng lượng π trong các phức ylidone thể hiện sự đóng góp đáng kể được thể hiện bằng hình dạng của các orbital phân tử và các quá trình chuyển điện tích. Phụ lục 19-21 minh họa các cặp NOCV (Ψ_2/Ψ_{-2} or Ψ_3/Ψ_{-3}) và mật độ biến dạng ($\Delta\rho_k$; $k = 2, 3$) được đặc trưng cho các cặp orbital phân tử đối với ΔE_{π} trong **W-XY**. Rõ ràng là sự đóng góp liên kết π rất yếu từ phối tử ylidone đến mảnh kim loại $\text{W}(\text{CO})_5$ về năng lượng liên kết. Như các thảo luận ở trên về các cấu trúc tối ưu hình học của phức **W-XY** (Hình 3.8, Phụ lục 7-9 và Bảng 3.4), phối tử ylidone **XY** liên kết với mảnh kim loại $\text{W}(\text{CO})_5$ có góc $\alpha < 180^\circ$ lai hóa theo kiểu π từ orbital π của phối tử **XY** vào vị trí phối trí trống thứ hai của $\text{W}(\text{CO})_5$ trong các phức **M-XY**.

Cụ thể, các số liệu cho **W-XB**, **W-XAl** và **W-XTi** (X là Si, Ge, Sn, Pb) khác nhau giữa $-1,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và $-2,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$; $-1,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và $-3,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$; và $-5,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và $-12,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ngoài ra, các phức có sự dịch chuyển điện tích không giống nhau trong orbital liên kết π của chúng. Các tương tác orbital π yếu trong **W-XY** xuất phát từ việc cho $\pi (\text{CO})_5\text{W} \leftarrow X(\text{YCp}^*)_2$ hoặc cho π ngược lại $(\text{CO})_5\text{W} \rightarrow X(\text{YCp}^*)_2$.

Phụ lục 18 trình bày mật độ biến dạng tương ứng của **W-XB** với X là Si, Ge, Sn, Pb trong đó hình dạng của các cặp NOCV Ψ_k/Ψ_{-k} và mật độ biến dạng thể hiện rõ ràng dòng điện tích $\Delta\rho_k$ ($k = 2, 3$) với giá trị năng lượng ổn định là $-2,8$ và $-2,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ đối với **W-GeB**; $-2,2$ và $-2,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **W-SnB**; và $-1,7$ và $-1,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **W-PbB**. Do đó, rõ ràng có sự cho cặp electron π rất yếu từ phối tử ylidone đến mảnh

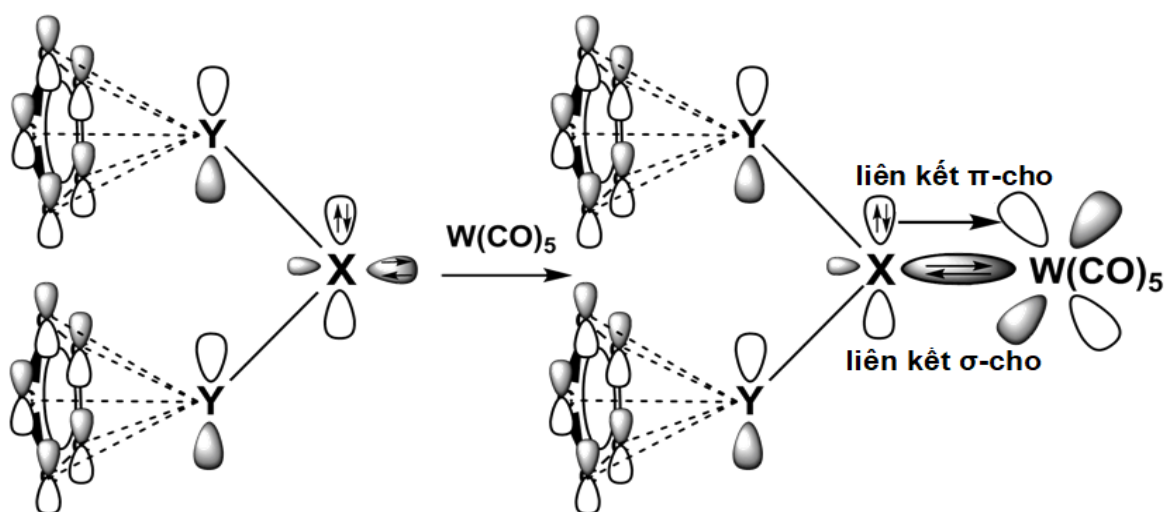
kim loại $W(CO)_5$. Hình 3.26 liệt kê các cặp NOCV của phức **W-XAl** với X là Si, Ge, Sn, Pb và so sánh được thực hiện để có được cái nhìn toàn diện về hình dạng NOCV giữa **W-XAl** và **W-XB** với sự cho electron π ngược lại từ nguyên tử W đến X là có khác biệt đáng kể. Mật độ biến dạng $\Delta\rho_{\pi 2,3}$ cho thấy các tương tác orbital π yếu trong **W-XAl** không chỉ từ π -cho $(CO)_5W \leftarrow X(AlCp^*)_2$ mà còn từ π -cho ngược lại $(CO)_5W \rightarrow X(AlCp^*)_2$, trong đó dòng điện tích $\Delta\rho_{\pi 2,3}$ cho thấy sự ổn định năng lượng là $-3,4$ và $-2,6$ kcal.mol $^{-1}$ đối với **W-GeAl**; $-2,6$ và $-2,2$ kcal.mol $^{-1}$ đối với **W-SnAl**; và $-2,2$ và $-1,9$ kcal.mol $^{-1}$ cho **W-PbAl**.



Sơ đồ 3.2. Liên kết hóa học với sự cho electron ổn định của orbital nguyên tử p tại nguyên tử Y; tương tác π -electron trao đổi; và trạng thái cộng hưởng của sự dịch chuyển electron giữa nguyên tử Y (B đến Tl) của hai dimer $(YCp^*)_2$ và nguyên tử X (C, Si, Ge, Sn, Pb) trong phối tử ylidone $X(YCp^*)_2$.

Điều đặc biệt là các giá trị năng lượng tương tác π trong ΔE_π của **W-XTl** đưa ra trong Phụ lục 19 và 20 lớn hơn so với các giá trị của **W-XB** và **W-XAl**. Cụ thể, phức **W-GeTl** có các giá trị lớn nhất ($\Delta E_{\pi 2} = -12,5$ kcal.mol $^{-1}$; $\Delta E_{\pi 3} = -9,5$ kcal.mol $^{-1}$), trong khi phức **W-PbTl** thể hiện các giá trị nhỏ nhất ($\Delta E_{\pi 2} = -5,4$ kcal.mol $^{-1}$; $\Delta E_{\pi 3} = -5,3$ kcal.mol $^{-1}$). Lưu ý rằng hình dạng của các cặp NOCV Ψ_k/Ψ_{-k} và mật độ biến dạng $\Delta\rho_k$ ($k = 2, 3$) trong Phụ lục 21 cũng cho thấy các tương tác orbital π yếu trong các phức **W-**

XTi với dòng điện tích chủ yếu đến từ π cho ngược lại $(\text{CO})_5\text{W} \rightarrow \text{X}(\text{TiCp}^*)_2$. Có thể nhận ra rằng các phối tử ylidone **XY** có hai cặp electron độc thân, nhưng chúng có thể sử dụng cặp electron π này cho các tương tác cho-nhận trong phức. Một lý do cho sự liên kết mạnh hơn của các phối tử **XY** được cung cấp bởi các giá trị được tính toán cho ΔE_σ và lực hút tĩnh điện ΔE_{elstat} , được thể hiện trong việc cho điện tử $(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{X}(\text{YCp}^*)_2$ khi nguyên tố Y trở nên lớn hơn.



Sơ đồ 3.3. Tương tác orbital giữa nguyên tử nhóm chính X của phối tử ylidone $\text{X}(\text{YCp}^*)_2$ và mảnh kim loại $\text{M}(\text{CO})_5$ với liên kết σ -cho và π -cho của liên kết cho-nhận trong phức **M-XY** (M là Mo, W; X là C, Si, Ge, Sn, Pb; và Y là B đến Tl).

Từ các kết quả trên, đề xuất Sơ đồ 3.2 và 3.3 mô tả kiểu tương tác chính trong các liên kết X–Y và X–M trong phức **M-XY**. Mô hình trong Sơ đồ 3.2 cho thấy ảnh hưởng của việc cho electron ổn định của orbital nguyên tử p tại nguyên tử Y và tương tác chia sẻ electron cũng như sự cộng hưởng có thể do sự chuyển điện tích giữa các nguyên tử Y (Y là B đến Tl) của dimer $(\text{YCp}^*)_2$ và các nguyên tử X (X là C đến Pb) của phối tử ylidone $\text{X}(\text{YCp}^*)_2$. Sơ đồ 3.3 cho thấy sự tương tác orbital giữa các nguyên tử nhóm chính X (C, Si, Ge, Sn, Pb) của phối tử ylidone $\text{X}(\text{YCp}^*)_2$ và mảnh kim loại $\text{M}(\text{CO})_5$ thông qua liên kết cho-nhận của liên kết σ và π . Cơ chế tương tác đề xuất vai trò của các nguyên tố nhóm chính trong các phức là kết quả của tính toán NBO (Phụ lục 10 và 11), trong đó các nguyên tử M là chất nhận electron mạnh, nguyên tử Y là chất cho electron mạnh và nguyên tử X là chất chuyển tiếp.

Tổng quát lại, các phức của kim loại chuyển tiếp nhóm 6 (Mo, W) kết hợp với ylidone $X(\text{TCp}^*)_2$ có năng lượng liên kết tăng dần từ hệ phức carbene đến plumbylone. Nguyên nhân có thể do phối tử ylidone $X(\text{TCp}^*)_2$ có sẵn hai cặp electron để cho đến hợp chất $\text{M}(\text{CO})_5$ khác biệt hoàn toàn với các phức chứa tetrylene NHX kết hợp với $\text{W}(\text{CO})_5$ được báo cáo gần đây chỉ có một cặp electron tự do trên nguyên tử X trung tâm và có xu hướng năng lượng liên kết giảm dần từ phức carbene đến plumbylene [110]. Đặc biệt, gần đây có một nghiên cứu của Guha và cộng sự cho thấy có sự tương đồng trong bản chất liên kết giữa phức carbene và carbene [61], do đó tôi muốn nghiên cứu thêm về bản chất liên kết của phức ylidone kết hợp với các hợp chất khác nhau, và đồng thời so sánh với phức tetrylene, cụ thể được trình bày ở Mục 3.4.

Từ các kết quả trên có thể rút ra một vài kết luận đối với hệ ylidone không mang điện tích **M-XY**:

- Các cấu trúc tối ưu của phức **M-XY** cho thấy các phối tử ylidone(0) XY liên kết một góc $\alpha < 180^\circ$ với hợp chất $\text{M}(\text{CO})_5$. Vòng Cp* chủ yếu liên kết kiểu η^5 với các nguyên tử nhóm 13 (B đến Tl).

- Năng lượng phân ly liên kết của phức trong mỗi họ ylidones khác nhau thay đổi theo chiều tăng của khối lượng phân tử. Thứ tự năng lượng theo chiều: carbene > silylone > germylone > stannylone > plumbylone. Tương tác phân tán bao gồm ảnh hưởng của các phối tử công kênh đóng vai trò quan trọng trong tính toán tổng BDE, chiếm tỷ lệ 20–30 % giá trị DFT-D3.

- Liên kết M-X có xu hướng phân cực theo hướng X, và phân tích sự lai hóa của nguyên tố X cho thấy các hệ boron **Mo-CB**, **Mo-SiB**, **W-GeB**, **W-SnB**, **W-PbB** chứa liên kết M-X đặc trưng sp^2 trong khi các phức với Y là Al đến Tl thể hiện cấu hình đặc trưng p; Phân tích liên kết dự đoán sự cho electron theo hướng $(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{X}(\text{YCp}^*)_2$ được hình thành bởi cả hai loại liên kết σ và π .

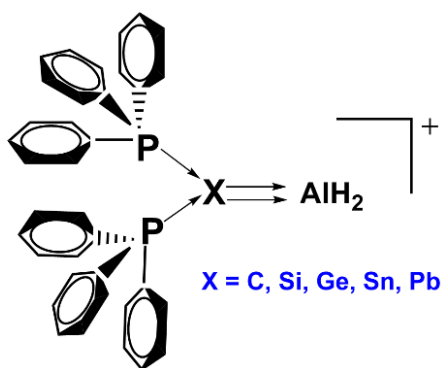
- Tính toán EDA-NOCV khẳng định rằng xu hướng độ bền liên kết M-X trong các phức xuất phát từ sự cho electron theo hướng $\text{M}(\text{CO})_5 \leftarrow \text{X}(\text{YCp}^*)_2$ và lực hút tĩnh điện.

3.1.2.2. Phức của AlH_2^+ với phối tử ylidone

3.1.2.2.1. Giới thiệu

Chúng tôi đã nghiên cứu về hệ phức của ylidone với các hợp chất không mang điện tích như hợp chất kim loại chuyển tiếp $\text{M}(\text{CO})_5$ trong Mục 3.2. Tuy nhiên, qua

ngiên cứu tài liệu, Frenking đã báo cáo hệ phức carbene $C(PPh_3)_2$ kết hợp với hợp chất mang điện tích $\{EH_2\}^q$ (E^q là Be, B^+ , C^{2+}) cho thấy bản chất liên kết trong hợp chất có xu hướng rất khác biệt [24]. Cho đến nay vẫn chưa có nghiên cứu nào về phức của ylidone với các hợp chất mang điện tích như AlH_2^+ được thực hiện một cách chi tiết. Do vậy, mục đích của phần này là nghiên cứu bản chất liên kết và mức độ tương tác giữa σ và π giữa phối tử ylidone $X(PPh_3)_2$ và hợp chất AlH_2^+ trong các phức **Al-1X** (X là C đến Pb) (Hình 3.11).

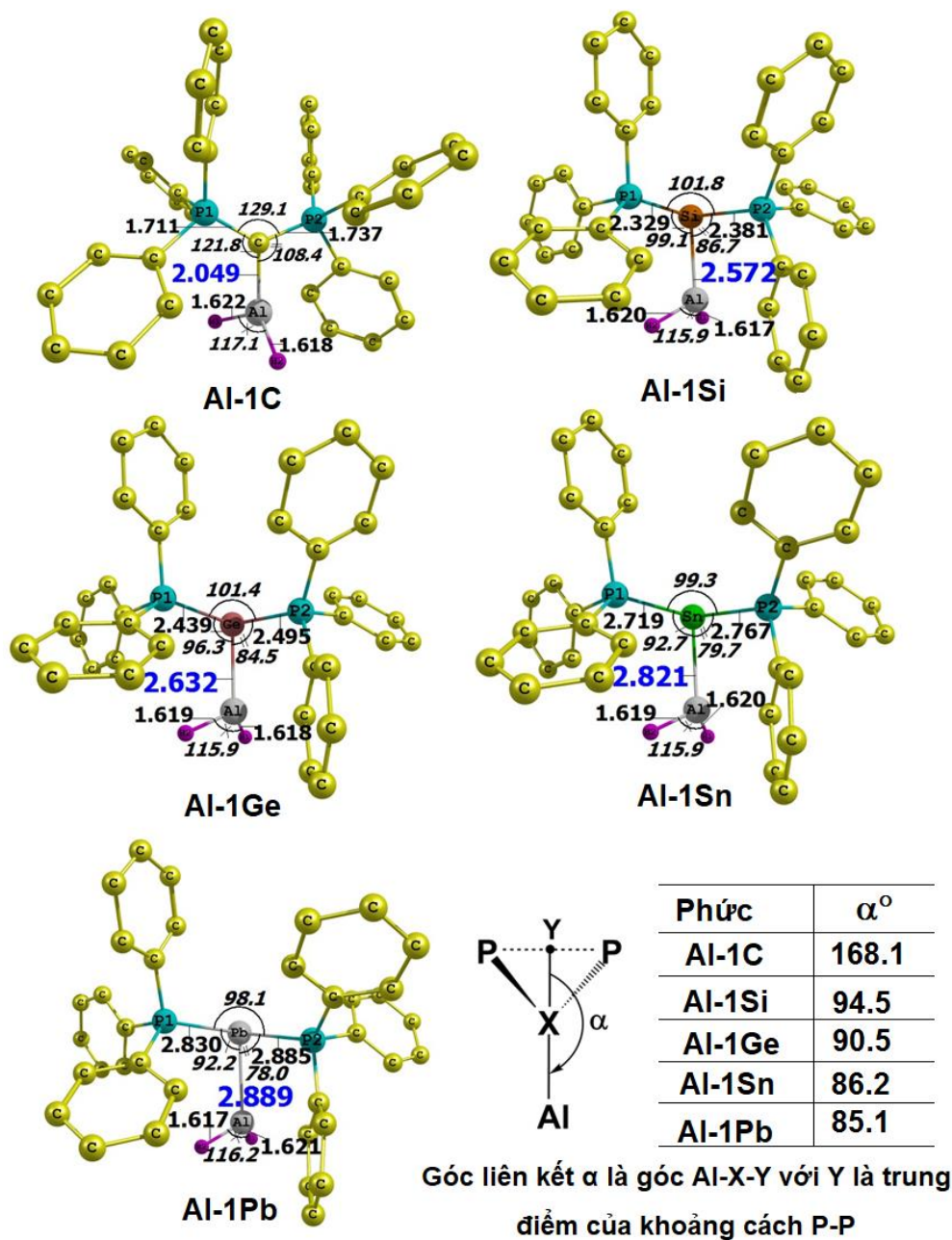


Hình 3.11. Hệ phức **Al-1X** (X là C đến Pb).

3.1.2.2.2. Cấu trúc và năng lượng phân ly liên kết

Cấu trúc hình học tối ưu của các phức **Al-1C** đến **Al-1Pb** với các giá trị đặc trưng về độ dài và góc liên kết được trình bày trên Hình 3.12. Cấu trúc tối ưu của hệ phức **Al-1X** cho thấy phức carbene **Al-1C** có xu hướng khác biệt, trong đó mảnh AlH_2^+ của carbene có sự xoay không gian khác so với mảnh AlH_2^+ của các nguyên tố nặng hơn trong cùng nhóm **Al-1Si** đến **Al-1Pb**. Hình 3.12 cho thấy độ dài liên kết Al-X tăng từ **Al-1C** (2,049 Å) đến **Al-1Pb** (2,889 Å). Kết quả này tương tự với kết quả gần đây của Nguyen và Frenking, trong đó độ dài liên kết cũng tăng dần từ hệ phức carbene đến hệ phức plumbylone, cụ thể từ $[W(CO)_5-C(PPh_3)_2]$ (2,441 Å) đến $[W(CO)_5-Pb(PPh_3)_2]$ (2,982 Å) [110] và từ $[W(CO)_4-C(PPh_3)_2]$ (2,245 Å) đến $[W(CO)_4-Pb(PPh_3)_2]$ (2,976 Å) [111]. Về mặt lý thuyết, độ dài của liên kết Al-X của các phức AlH_2^+ -ylidone **Al-1C** – **Al-1Pb** nhỏ hơn đáng kể so với các liên kết chính W-X của các phức ylidone điển hình với cùng phối tử **1X** trong các phức $W(CO)_5$ và $W(CO)_4$ [110], [111]. Tuy nhiên, khi so sánh với hệ phức $[H_2Si-X(PPh_3)_2]^{2+}$ có độ dài liên kết Si-X tăng dần theo chiều từ phức $[H_2Si-C(PPh_3)_2]^{2+}$ (1,817 Å) đến phức $[H_2Si-Pb(PPh_3)_2]^{2+}$ (2,839 Å) ngắn hơn không nhiều khi so với liên kết Al-X trong **Al-1C** tương ứng (Phụ lục 39). Tuy nhiên, chiều

hướng của liên kết phối tử-kim loại của các phối tử ít cồng kềnh $X(\text{PH}_3)_2$ (X là C đến Pb) trong phức $\text{Ni}(\text{CO})_2$ ở Mục 3.4 cho thấy liên kết Al–X trong **Al-1X** dài hơn đáng kể liên kết Ni–X trong các phức $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{-X}(\text{PH}_3)_2]$.



Hình 3.12. Tối ưu hình học của phức ylidone **Al-1C** đến **Al-1Pb** tại mức BP86/SVP.

Độ dài liên kết đơn vị là Å; góc liên kết đơn vị là $^\circ$.

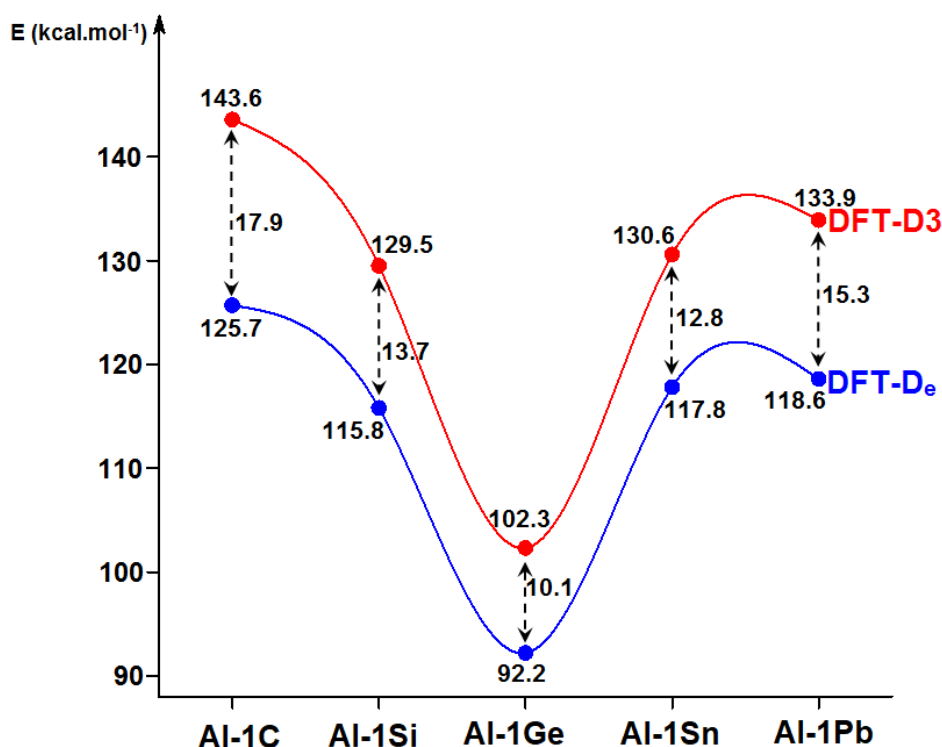
Kiểm tra cấu trúc các phức **Al-1X** cho thấy chỉ phối tử carbene **1C** tạo với AlH_2^+ góc liên kết $\alpha = 168,1^\circ$ trong khi các nguyên tố nặng hơn trong nhóm **Al-1Si** – **Al-1Pb** có góc liên kết α càng nhỏ khi nguyên tử khối của X càng lớn và nằm trong khoảng 94,5 đến 85,1 $^\circ$. Các liên kết X–P trong các phức **Al-1C** đến **Al-1Pb** thay đổi trong khoảng

1,12÷1,14 Å từ hệ phức carbone đến phức plumbylone. Hình 3.12 cũng cho thấy góc liên kết P–X–P trong phức carbone **Al-1C** là 129,1° và sau đó gần như không đổi trong các phức silylone **Al-1Si** (101,8°) và germylone **Al-1Ge** (101,4°) nhưng trở nên nhọn hơn đối với phức nặng hơn (99,3° cho **Al-1Sn** và 98,1° cho **Al-1Pb**). Xem xét các giá trị tính toán của mảnh AlH_2^+ trong các phức, liên kết Al–H thay đổi giữa 1,617 và 1,622 Å và góc H–Al–H thay đổi từ 115,9 đến 117,1°.

Tính toán năng lượng phân ly liên kết, D_e (kcal.mol⁻¹), xét (đường màu đỏ) và không xét (đường màu xanh) tới tương tác phân tán của phức AlH_2^+ -ylidone để xem xét ảnh hưởng của các tương tác phân tán (Hình 3.13). Đầu tiên, BDE của liên kết Al–X trong **Al-1X** (đường màu xanh) cho thấy phức **Al-1C** có liên kết mạnh nhất (125,7 kcal.mol⁻¹) và giảm đáng kể từ phức **Al-1C** đến **Al-1Si** (115,8 kcal.mol⁻¹) và **Al-1Ge** (92,2 kcal.mol⁻¹) và sau đó tăng nhẹ tới **Al-1Sn** là (117,8 kcal.mol⁻¹) và **Al-1Pb** (118,6 kcal.mol⁻¹). Thêm vào đó, so sánh BDE của phức AlH_2^+ -ylidone trong nghiên cứu này với giá trị BDE của các phức trước đó như phức pentacarbonyl vonfram và tetracarbonyl vonfram với phối tử ylidone cho thấy BDE tăng đáng kể từ 25,1 đến 44,6 kcal.mol⁻¹ của phức $[\text{W}(\text{CO})_5\text{-X}(\text{PPh}_3)_2]$ [110], tăng nhẹ từ 45,8 đến 50,0 kcal.mol⁻¹ của phức $[\text{W}(\text{CO})_4\text{-X}(\text{PPh}_3)_2]$ [111], và phức $\text{W}(\text{CO})_5\text{-X}(\text{PH}_3)_2$ thay đổi từ 41,8÷52,3 kcal.mol⁻¹ với X là C đến Pb [113]. Một lưu ý là giá trị BDE, D_e (kcal.mol⁻¹), của phức carbone $[\text{C}(\text{PPh}_3)_2\text{-BH}_2]^+$ theo Frenking [25] là 181,6 kcal.mol⁻¹, lớn hơn giá trị BDE của phức carbone **Al-1C** trong nghiên cứu này.

Xu hướng biến đổi năng lượng trong DFT-D3 (đường màu đỏ) tương tự như giá trị DFT- D_e [110], [111]. Chúng tôi thấy rằng sự giảm nhẹ BDE của liên kết Al–X của phức **Al-1C** đến **Al-1Pb** khi xét tới tương tác phân tán có thể do lực hấp dẫn giữa **1X** và mảnh AlH_2^+ [60], [110], [111]. Điều đó có nghĩa là BDE khi có và không có tương tác phân tán thể hiện cùng một xu hướng, trong đó độ bền liên kết AlH_2^+ -phối tử giảm nhẹ từ **Al-1C** đến **Al-1Pb**. Khi xét tới tương tác phân tán, kết quả BDE tại mức BP86/TZVPP-D3 cho thấy phức carbone có độ bền liên kết lớn nhất (143,6 kcal.mol⁻¹) và giảm đáng kể từ **Al-1C** đến **Al-1Si** (129,5 kcal.mol⁻¹) và độ bền liên kết nhỏ nhất là 102,3 kcal.mol⁻¹ đối với **Al-1Ge** và sau đó tăng nhẹ đối với **Al-1Sn** (130,6 kcal.mol⁻¹) và **Al-1Pb** (133,9 kcal.mol⁻¹). Giá trị hiệu chỉnh phân tán (ΔE) của **Al-1X** trở nên lớn dần hơn từ X là Si đến Pb xấp xỉ khoảng 13,7 kcal.mol⁻¹. Phức **Al-1C** (17,9 kcal.mol⁻¹)

có giá trị hiệu chỉnh phân tán lớn nhất có thể do độ dài liên kết Al-C nhỏ nhất với hai nhóm thế công kênh PPh₃ trong phối tử [C(PPh₃)₂]. Các giá trị nhỏ hơn từ silylone **Al-1Si** đến phức plumbylone **Al-1Pb** có thể là do độ dài liên kết lớn hơn của Al-X (X là Si đến Pb) cho **Al-1X**. Do đó, BDE được tính toán có và không có tương tác phân tán của các phức **Al-1C** đến **Al-1Pb** thể hiện rõ ràng các liên kết Al-X của các phức trở nên yếu hơn một chút đối với các nguyên tử nặng hơn, trong đó các giá trị BDE có tương tác phân tán được coi là có giá trị nhỏ hơn một chút ($\Delta E = 17,9$ đến $15,3$ kcal.mol⁻¹) và các phối tử công kênh X(PPh₃)₂ ảnh hưởng đáng kể đến độ bền liên kết trong các phức.



Hình 3.13. Giảm đồ năng lượng phân ly liên kết, D_e [kcal.mol⁻¹] khi xét (đường màu đỏ) và không xét (đường màu xanh) đến tương tác của các nhóm phân tử trong hệ phức **Al-1X**.

Sự giảm nhẹ BDE của các liên kết Al-X của **Al-1C** khi xét tới tương tác phân tán có thể do các lực hấp dẫn giữa các phối tử **1X** và mảnh AlH_2^+ thông qua ảnh hưởng của hai nhóm (PPh₃)₂ lên BDE của liên kết Al-X trong phức AlH_2^+ -ylidone và các mảnh trong phức có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền liên kết Al-X trong các phức được nghiên cứu.

3.1.2.2.3. Phân tích các hợp phần năng lượng thông qua năng lượng phân hủy kết hợp orbital liên kết hóa trị

Kết quả tính toán EDA-NOCV khi xét $X(PPh_3)_2$ là mảnh cho và AlH_2^+ là mảnh nhận được trình bày trong Phụ lục 23. Các phân tử **Al-1C** đến **Al-1Pb** được chia thành hai nửa $[AlH_2]^+$ và $[X(PPh_3)_2]$ dưới dạng các mảnh tương tác và các sơ đồ tính toán cho các phức ở trạng thái đơn để mô tả bản chất cho-nhận của liên kết Al–X. Năng lượng phân ly liên kết, D_e (kcal.mol⁻¹) của liên kết $AlH_2^+-X(PPh_3)_2$ được tính tại mức BP86/TZ2P+//BP86/SVP có xu hướng tương tự khi tính tại mức BP86/def2-TZVPP//BP86/SVP cho thấy liên kết mạnh nhất là trong phức carbene và giảm đáng kể từ **Al-1C** (124,2 kcal.mol⁻¹) đến **Al-1Ge** (95,8 kcal.mol⁻¹) và sau đó tăng nhẹ cho **Al-1Sn** (119,7 kcal.mol⁻¹) và **Al-1Pb** (121,3 kcal.mol⁻¹). Xu hướng này khác hoàn toàn với xu hướng của phức $[H_2Si-X(PPh_3)_2]^{2+}$ (Phụ lục 24) cũng mang điện tích đưa ra BDE, D_e (kcal.mol⁻¹) tính tại mức BP86/TZVP+ tăng dần từ phức carbene (380,3) đến phức plumbylone (391,7) với X là C đến Pb. Năng lượng tương tác nội tại ΔE_{int} (kcal.mol⁻¹), trong **Al-1C** đến **Al-1Pb** giảm từ **Al-1C** (–150,1) xuống **Al-1Si** (–137,1) và gần như giống nhau cho các phức của nguyên tố X nặng hơn **Al-1Ge** đến **Al-1Sn** và đạt giá trị nhỏ nhất cho **Al-1Pb** (–135,4). Từ đây có thể khẳng định rằng xu hướng giảm nhẹ của BDE giống với năng lượng tương tác nội tại ΔE_{int} giảm từ **Al-1C** đến **Al-1Pb**. Do đó, việc giảm BDE từ C đến Pb là do năng lượng tương tác nội tại của các liên kết Al–X theo thứ tự **Al-1C** > **Al-1Si** > **Al-1Ge** > **Al-1Sn** > **Al-1Pb**. Phức **Al-1Si** có biến thiên năng lượng khi tối ưu hình học $\Delta E_{prep} = 17,7$ kcal.mol⁻¹, nhỏ hơn đáng kể so với phức **Al-1C** với $\Delta E_{prep} = 25,9$ kcal.mol⁻¹. Mặc dù **Al-1C** có giá trị biến thiên năng lượng khi tối ưu hình học lớn nhất nhưng nó thể hiện độ bền liên kết lớn nhất trong các hệ phức cùng nhóm ($\Delta E_{int} = -150,1$ kcal.mol⁻¹). Điều này có thể do phức **Al-1C** có năng lượng tương tác tĩnh điện lớn (–116,7 kcal.mol⁻¹). Các giá trị ΔE_{prep} giảm đáng kể từ **Al-1Si** (17,7 kcal.mol⁻¹) xuống **Al-1Sn** (16,4 kcal.mol⁻¹) và **Al-1Pb** (14,1 kcal.mol⁻¹) ngoại trừ sự tăng từ **Al-1Si** lên **Al-1Ge** với giá trị lớn nhất (37,9 kcal.mol⁻¹). Sự biến đổi này có thể do giá trị bất thường của BDE phức germylone ($-D_e = -95,8$ kcal.mol⁻¹).

Trong EDA-NOCV, ba giá trị: ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} và ΔE_{orb} được tính toán để xem xét các đóng góp cho năng lượng tương tác nội tại ΔE_{int} , trong đó năng lượng tương tác đẩy Pauli, ΔE_{Pauli} , có giá trị lớn nhất (125,8 kcal.mol⁻¹) đối với **Al-1C** và trở nên nhỏ hơn đối với các phức có nguyên tố X nặng hơn, cho thấy sự giảm độ bền liên kết xuất phát

từ việc giảm tương tác hấp dẫn ($110,8 \div 99,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Năng lượng tương tác tĩnh điện ΔE_{elstat} (kcal.mol^{-1}), giảm từ **Al-1C** ($-116,7$) xuống **Al-1Pb** ($-79,3$) tương tự so với các giá trị ΔE_{Pauli} . Tương tác orbital ΔE_{orb} (kcal.mol^{-1}), trong phức carbene **Al-1C** ($-159,2$) nhỏ hơn một chút so với **Al-1Si** ($-159,6$) và trở nên nhỏ hơn đối với các phức có nguyên tố X nặng hơn ($-157,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **Al-1Sn** và $-155,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **Al-1Pb**) và tổng tương tác orbital ΔE_{orb} , giảm nhẹ từ **Al-1C** đến **Al-1Pb**. Có thể nhận ra rằng sự giảm nhẹ độ bền liên kết từ **Al-1C** đến **Al-1Pb** cũng tương quan với sự giảm lực hút tĩnh điện và tương tác orbital [50], [110].

Phụ lục 23 còn cho thấy sự đóng góp của tương tác σ (ΔE_{σ}) vào năng lượng tương tác orbital khoảng $77,3 \div 83,0\%$. Mức độ đóng góp của tương tác π ($\Delta E_{\pi} = 15,4$ đến $20,6 \%$) vào tương tác orbital (ΔE_{orb}) nhỏ hơn so với mức độ đóng góp của tương tác σ . Như vậy, sự đóng góp của orbital π yếu hơn sự đóng góp của orbital σ rất nhiều và giá trị ΔE_{orb} chủ yếu là từ sự đóng góp của tương tác σ . Độ bền liên kết của các phức trong nghiên cứu này cho thấy các kết quả EDA-NOCV thể hiện xu hướng ngược lại với các phức $[\text{W}(\text{CO})_5\text{-X}(\text{PPh}_3)_2]$ (X là C đến Pb) [110]. Do đó, các kết quả trên cho thấy sự giảm BDE từ phức carbene **Al-1C** đến phức plumbylone **Al-1Pb** là do độ lớn của năng lượng tương tác nội tại ΔE_{int} của các liên kết trong phức **Al-1X**. Hơn nữa, lực đẩy Pauli ΔE_{Pauli} và tương tác tĩnh điện ΔE_{elstat} trong **Al-1X** giảm từ carbene **Al-1C** đến plumbylone **Al-1Pb**. Các tương tác orbital ΔE_{orb} cũng giảm từ phức có nguyên tố X nhẹ hơn đến nặng hơn. Do đó, sự giảm độ bền liên kết đối với các phức có nguyên tố X nặng hơn là do lực hút yếu hơn lực đẩy trong phức [50], [110].

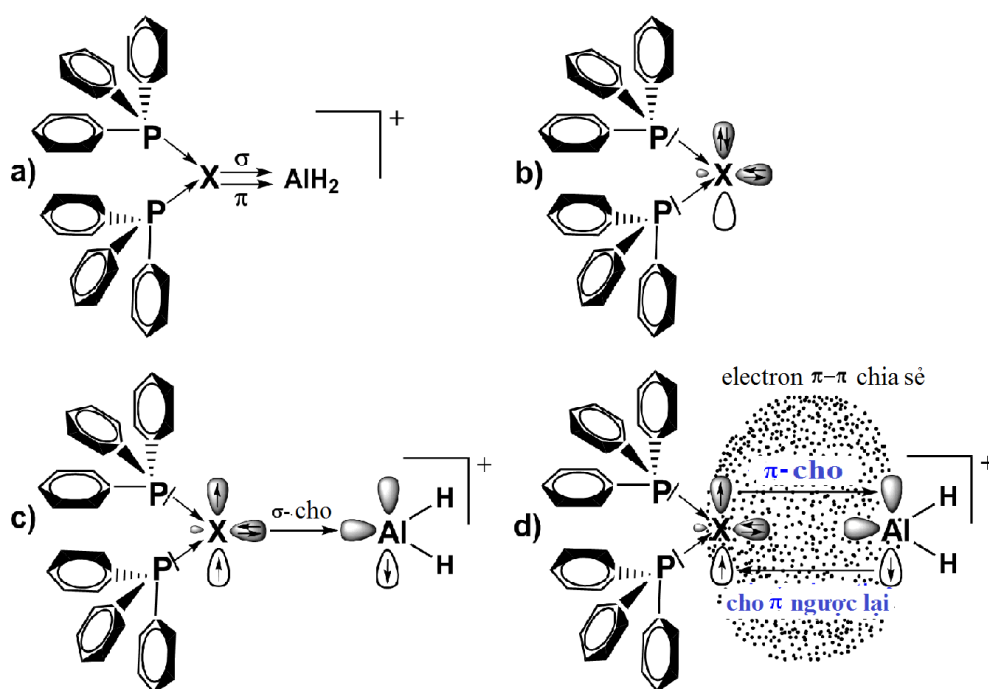
Tính toán EDA-NOCV cho thấy phối tử $[\text{X}(\text{PPh}_3)_2]$ trong **Al-1X** không chỉ là các chất cho σ mạnh và π yếu mà còn có liên kết π ngược lại như các electron π - π trao đổi giữa phối tử và mảnh AlH_2^+ trong hệ phức. Bên cạnh đó, chúng tôi đưa ra mô hình các cặp tương tác orbital Ψ_{-k}/Ψ_k cùng sự dịch chuyển NOCV với sự đóng góp lớn nhất của orbital σ và π , tương ứng là các mức năng lượng ΔE_{σ} và ΔE_{π} trong các phức **Al-1X** (X là C, Si, Pb) làm đại diện, kèm theo giá trị mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho$ và năng lượng ổn định được đưa ra trong Phụ lục 25 và 26. Các phức **Al-1Ge** và **Al-1Sn** có hình dạng tương tự như phức **Al-1Pb**; do đó, chúng không được trình bày trong Phụ lục 25 và 26. Màu xanh dương/màu cam là kí hiệu của cặp orbital Ψ_{-k}/Ψ_k và màu đen/xanh lục chỉ

mật độ dòng chảy điện tích $\Delta\rho$. Phụ lục 25 cho thấy cặp NOCV của orbital Ψ_{-1}/Ψ_1 và mật độ biến dạng $\Delta\rho_1$ của các cặp orbital σ quan trọng nhất đối với ΔE_σ của **Al-1X** với X là C, Si, Pb và mật độ biến dạng σ di chuyển từ phối tử $X(PPh_3)_2$ đến mảnh AlH_2^+ là $\Delta\rho_1$ với năng lượng ổn định orbital tương ứng $\Delta E_\sigma = -68,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **Al-1C**, $-86,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **Al-1Si** và $-95,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **Al-1Pb**. Giá trị ΔE_σ thể hiện rõ ràng năng lượng tương tác orbital σ liên quan đến sự hình thành liên kết σ . Theo Phụ lục 23, ΔE_σ của **Al-1X** tăng nhẹ từ C đến Pb. Có thể nhận ra rằng tương tác kiểu σ có hướng từ phối tử ylidone đến mảnh $(PPh_3)_2X \rightarrow AlH_2^+$. Giá trị EDA-NOCV chứng minh rằng sự giảm liên kết phối tử-kim loại từ **Al-1C** đến **Al-1Pb** xuất phát từ tương tác nội tại ΔE_{int} . Sự bất thường của các giá trị biến thiên năng lượng khi tối ưu hình học đã khẳng định xu hướng khác nhau giữa tương tác nội tại, ΔE_{int} , và năng lượng phân ly liên kết, D_e .

Tiếp tục phân tích sự dịch chuyển điện tích của các cặp NOCV trong **Al-1X** vì các phối tử trong trường hợp này không chỉ cho σ và π mà còn tồn tại sự cho π ngược lại từ mảnh kim loại cho phối tử. Điều này là do cấu trúc của các phức với phối tử từ carbene đến plumbylone liên kết với mảnh AlH_2^+ có góc $\alpha < 180^\circ$ và hình dạng của các orbital NOCV đã được tính toán cho thấy các cặp NOCV cũng xuất hiện orbital π . Các cặp NOCV của Ψ_{-k}/Ψ_k ($k = 3, 5$) mô tả sự thay đổi điện tích do các tương tác orbital và mật độ biến dạng tương ứng là $\Delta\rho_{\pi 3}$ và $\Delta\rho_{\pi 5}$ được đưa ra trong Phụ lục 26. Mật độ biến dạng $\Delta\rho_3$ cho thấy sự tương tác orbital π yếu trong carbene **Al-1C** không chỉ cho π yếu điển hình $(PPh_3)_2X \rightarrow AlH_2^+$, mà còn cho π ngược lại, $(PPh_3)_2X \leftarrow AlH_2^+$, trong đó dòng chảy điện tích $\Delta\rho_3$ chỉ ra năng lượng ổn định ΔE_π ($\Delta\rho_3$) = $-10,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Phụ lục 26-a). Ngược lại NOCV trong Phụ lục 26-b cho thấy sự dịch chuyển mật độ π từ phối tử sang mảnh AlH_2^+ của phức **Al-1Si** đề xuất liên kết π cho yếu với năng lượng ổn định ΔE_π ($\Delta\rho_3$) = $-3,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Hình dạng của các cặp NOCV Ψ_{-3}/Ψ_3 và đặc biệt là mật độ biến dạng $\Delta\rho_3$ của phức **Al-1Pb** (Phụ lục 26-c) cho thấy năng lượng ổn định chủ yếu đến từ sự suy giảm điện tích ở mảnh AlH_2^+ trong đó năng lượng ổn định ΔE_π ($\Delta\rho_3$) là $-3,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Phụ lục 26 mô tả hình dạng của mật độ điện tích $\Delta\rho_5$ của liên kết AlH_2^+ -phối tử trong **Al-1X** (X là Si và Pb) với năng lượng tương tác ổn định ΔE_π ($\Delta\rho_5$) = $-5,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ của **Al-1Si** và $-2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ của **Al-1Pb**, chủ yếu từ sự cho π ngược lại

$(\text{PPh}_3)_2\text{X} \leftarrow \text{AlH}_2^+$ (Phụ lục 26-b và 26-c). Trong khi hình dạng của các cặp NOCV trong phức carbene cho thấy tương tác orbital π yếu trong **Al-1C** với dòng chảy điện tích $\Delta\rho_5$ là do sự giảm điện tích điển hình trong mảnh AlH_2^+ vì năng lượng tương tác ổn định ΔE_π ($\Delta\rho_5$) là $-3,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Chúng tôi nhận thấy một điều thú vị rằng, các cặp NOCV cho thấy tương tác π trong **Al-1X** (X là C, Si, Pb) vừa là phối tử nhận π và cho π yếu. Từ đây, chúng tôi đề xuất sơ đồ liên kết với sự đóng góp của liên kết σ -cho, π -cho và π cho ngược lại giữa phối tử $\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ và mảnh AlH_2^+ trong các phức **Al-1X** như Sơ đồ 3.4. Dựa trên mật độ biến dạng và orbital NOCV, có thể khẳng định orbital π tại X của phối tử $\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ cho σ . Kết quả EDA-NOCV cho thấy **Al-1X** cho σ mạnh, π yếu $(\text{PPh}_3)_2\text{X} \rightarrow \text{AlH}_2^+$ và cho π ngược lại yếu $(\text{PPh}_3)_2\text{X} \leftarrow \text{AlH}_2^+$ như electron π - π trao đổi trong phối tử $\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ của phức **Al-1X**.



Sơ đồ 3.4. Mô hình liên kết của liên kết σ -cho và π -cho và cho π ngược lại như các electron π - π được chia sẻ giữa phối tử $\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ với X là C đến Pb và mảnh AlH_2^+ trong các phức **Al-1X**.

Phân tích liên kết trong các phức $[\text{X}(\text{PPh}_3)_2\text{-AlH}_2]^+$ là liên kết cho-nhận (Sơ đồ 3.4), trong đó việc cho cặp electron σ và π thông qua cặp σ -cho và π -cho từ phối tử cho $\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ đến các orbital còn trống của nguyên tử mảnh nhận AlH_2^+ (Sơ đồ 3.4-a); liên kết trong các phức (Sơ đồ 3.4-b) trong đó nguyên tử trung tâm X giữ lại hai cặp electron

và có thể cho σ và π đến mảnh AlH_2^+ . Ngoài ra, với các liên kết σ -cho, π -cho và cho π ngược lại như các electron π - π trao đổi giữa phối tử $\text{X(PPh}_3)_2$ và mảnh AlH_2^+ trong các phức **Al-1X** (Sơ đồ 3.4-c và 3.4-d) phù hợp với kết quả EDA-NOCV và các cặp NOCV với sự chuyển điện tích được xét giữa mảnh cho và nhận trong các phức **Al-1X**.

Như vậy, tổng kết sơ bộ đối với hệ phức mang điện **Al-1X** như sau:

- Cấu trúc tối ưu của hệ phức **Al-1X** cho thấy phối tử ylidone tạo góc liên kết $\alpha < 180^\circ$ với mảnh AlH_2^+ .

- Kết quả EDA-NOCV cho thấy xu hướng độ bền liên kết Al-X trong các phức xuất phát từ sự cho $\text{AlH}_2^+ \leftarrow \text{X(PPh}_3)_2$ và sự giảm lực hút tĩnh điện ΔE_{elstat} . Kết quả EDA-NOCV cho thấy phối tử **1X** trong **Al-1X** là các phối tử cho σ mạnh và cho π yếu.

- Các orbital trong các phức chứa phối tử ylidone cũng cho thấy sự phân tách và đánh giá định lượng về sự đóng góp của mật độ biến dạng từ sự cho $\pi \text{ X(PPh}_3)_2 \rightarrow \text{AlH}_2^+$ và cho π ngược lại $\text{AlH}_2^+ \rightarrow \text{X(PPh}_3)_2$ trong quá trình chuyển electron π - π trao đổi trong các phức. Kết quả này cho thấy hệ phức ylidone khi kết hợp với phần tử mang điện có xu hướng dự đoán gần với xu hướng của các hệ tetrylene gần đây.

Các kết quả ở mục này cho thấy khi ylidone kết hợp với các phần tử mang điện như AlH_2^+ thì xu hướng khá đặc biệt về BDE cũng như kết quả NOCV. Xu hướng BDE của hệ **Al-1X** khác biệt hoàn toàn với xu hướng của ylidone không mang điện (Mục 3.2.1) và cũng không giống với các nghiên cứu trước đây về hệ ylidone [110], [111], [113].

3.1.3. Cấu trúc và tính chất của hệ phức chứa phối tử tetrylene

3.1.3.1. Giới thiệu AgCl với phối tử tetrylene

Trong quá trình nghiên cứu về phức tetrylene, đặc biệt lưu ý tới các phức của bạc, lý do vì các hợp chất của bạc đã có ứng dụng trong dược liệu và y học từ nhiều năm nay với vai trò là chất kháng khuẩn và kháng viêm. Đồng thời đầu năm 2020, dịch SARS-CoV-2 bùng phát, nhưng hiện tại vẫn chưa có thuốc đặc trị hiệu quả. Chính những tiềm năng của phức bạc trong y học nhiều năm nay là cảm hứng cho nhóm nghiên cứu lựa chọn hệ phức bạc với phối tử tetrylene trong điều trị SARS-CoV-2. Do đó, ở phần này tập trung nghiên cứu vào bản chất của liên kết và mức độ tương tác giữa σ và π giữa phối tử tetrylene NHX_{Ph} và AgCl trong các phức **Ag-2X** và **(Ag-2X)₂** (X là C, Si, Ge)

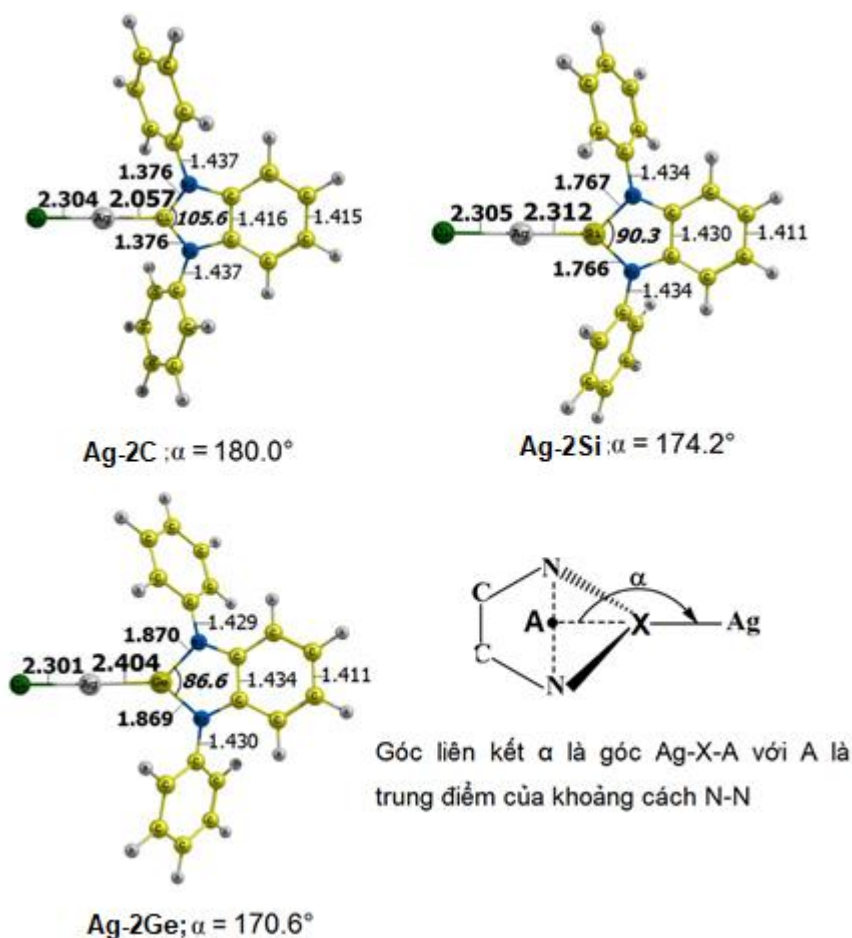


3.1.3.2. Cấu trúc và năng lượng của các phức tetraylene

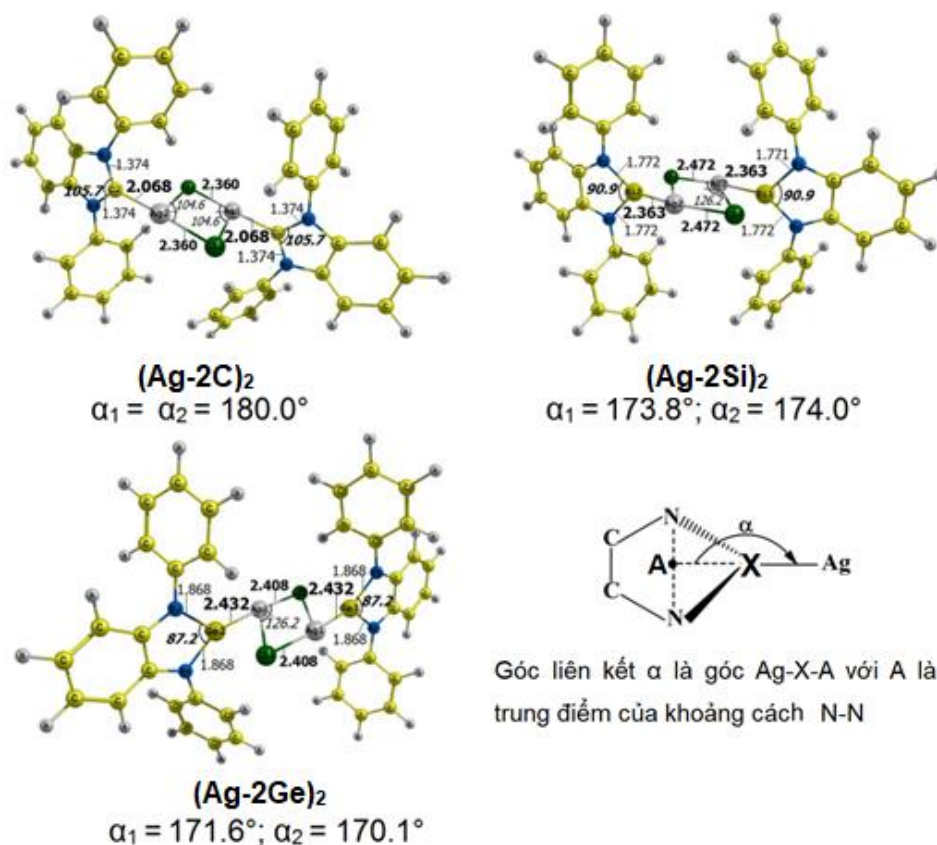
Tối ưu cấu trúc hình học phức **Ag-2X** (Hình 3.15), **Ag-2X-bis** (Hình 3.16) với (X là C đến Ge) thông qua độ dài liên kết, góc liên kết và góc α . Độ dài liên kết Ag–C của phức **Ag-2C** là nhỏ nhất (2,057 Å) và tăng từ phức carbene đến phức germylene (2,404 Å). Độ dài của liên kết Ag–X trong **Ag-2X** (X là C đến Ge) trong nghiên cứu này tương tự như độ dài của liên kết Ag–C (2,076 Å), Ag–Si (2,338 Å) và Ag–Ge (2,448 Å) trong AgCl-NHX_H trong nghiên cứu của Frenking [17]. Xu hướng tương tự với các phức tetrylene khác như [NHX_{pr}-AuCl], tăng dần từ phức carbene (1,997 Å) đến germylene (2,344 Å) (Phụ lục 28); và phức [{PtCl-C₉H₆NO}-NHX_{Ph}] cũng tăng dần từ phức carbene (1,976 Å) đến germylene (2,354 Å) (Phụ lục 29).

95

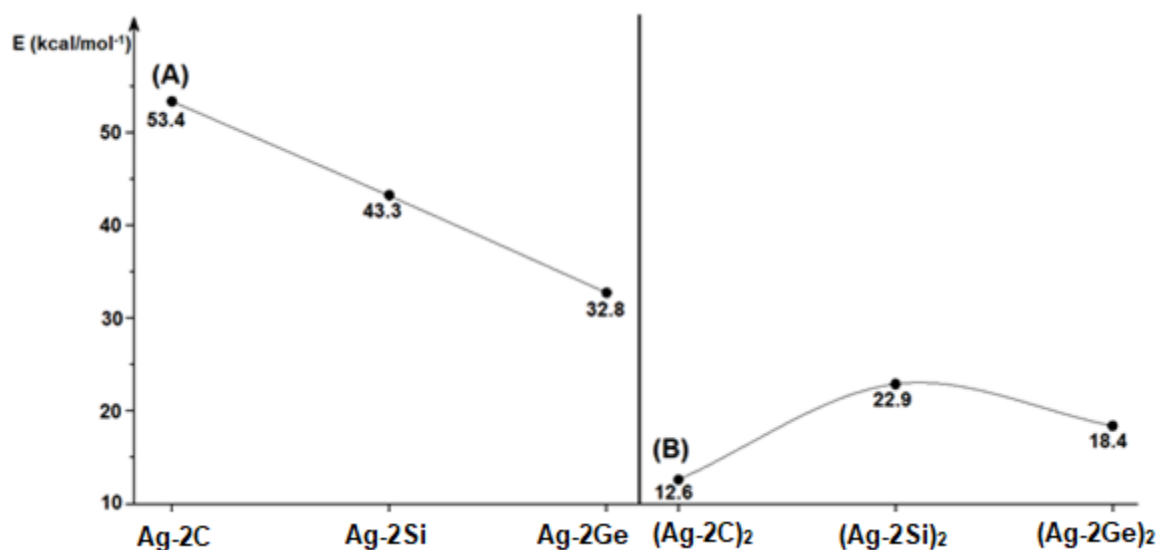
C và Ag2–C trong **(Ag-2C)₂**. Các cấu trúc của **(Ag-2C)₂** cho thấy phối tử NHC liên kết với nguyên tử Ag góc α là 180° . Cấu trúc của **(Ag-2X)₂** chứa phối tử liên kết khi X là Si, Ge có góc α là 174.0° của **(Ag-2Si)₂** và 170.1° của **(Ag-2Ge)₂**. Điều này rất giống với cấu trúc của các phức **Ag-2C**. Hình 3.15 và 3.16 cho thấy độ dài liên kết X–N trong các phức **Ag-2X** và **(Ag-2X)₂** tăng từ C–N đến Ge–N.



Hình 3.15. Cấu trúc hình học tối ưu của phức đơn nhân **Ag-2X** (X là C, Si, Ge) ở mức lý thuyết BP86/SVP.



Hình 3.16. Cấu trúc tối ưu của phức đa nhân **(Ag-2X)₂** (X là C, Si, Ge) ở mức lý thuyết BP86/SVP.



Hình 3.17. Năng lượng phân ly liên kết (D_e) của các hệ phức Ag-tetraylene: (A) phức **Ag-2X**; và (B) phức **(Ag-2X)₂** (X là C, Si, Ge) được tính toán ở mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.

Hình 3.17 cho thấy BDEs được tính toán cho các liên kết Ag–NHX_{Me} trong **Ag-2X** và **Ag-2X-bis**. Năng lượng phân ly liên kết giảm đáng kể từ phức carbene **Ag-2C** (53,4 kcal.mol⁻¹) đến phức germylene **Ag-2Ge** (32,8 kcal.mol⁻¹). Các tính toán cho thấy liên kết C–Ag trong **Ag-2C** là liên kết mạnh nhất, trong khi các liên kết Si–Ag và Ge–Ag có liên kết yếu hơn và không khác nhiều so với BDE của các phức trong các nghiên cứu gần đây [110], [112], và của hệ phức **Ni-2X** trong mục 3.4. Năng lượng phân ly liên kết AgCl–carbene và phức tương tự được dự đoán trong nghiên cứu này tương tự như các giá trị tính toán cho các phức AgCl–NHX_H (D_e từ 56,5 đến 29,9 kcal.mol⁻¹) [17].

Ngoài ra, Bảng 3.7 đưa ra kết quả tính toán BDE đối với hai hệ tetrylene là phức [NHX_{pr}–AuCl] và [{PtCl–C₉H₆NO}–NHX_{ph}] cũng cho thấy xu hướng D_e giảm dần từ phức carbene đến germylene. Mặt khác, so sánh xu hướng BDE của các phức (**Ag-2X**)₂ với các phức **Ag-2X** có sự khác nhau đáng kể. Cụ thể, Hình 3.17 cho thấy giá trị nhỏ nhất của D_e = 12,6 kcal.mol⁻¹ đối với (**Ag-2C**)₂, sau đó tăng đến phức silylene (**Ag-2Si**)₂ D_e = 22,9 kcal.mol⁻¹ và sau đó giảm từ silylene đến germylene (**Ag-2Ge**)₂ D_e = 18,4 kcal.mol⁻¹. Xu hướng BDE của (**Ag-2X**)₂ có cùng xu hướng với phức NHX_{Me}–(AuCl)₂ (X là C đến Ge) (Phụ lục 30).

Bảng 3.7. Năng lượng phân ly liên kết (D_e) của các hệ phức [NHX_{pr}–AuCl] và phức [{PtCl–C₉H₆NO}–NHX_{ph}] (X là C, Si, Ge) được tính toán ở mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP.

Phức	D _e (kcal.mol ⁻¹)
[{PtCl–C ₉ H ₆ NO}–NHC _{ph}]	69,3
[{PtCl–C ₉ H ₆ NO}–NHSi _{ph}]	56,3
[{PtCl–C ₉ H ₆ NO}–NHGe _{ph}]	39,8
[NHC _{pr} –AuCl]	78,7
[NHSi _{pr} –AuCl]	67,9
[NHGe _{pr} –AuCl]	52,8

3.1.3.3. Phân tích liên kết của hợp chất phức tetrylene

Phân tích bản chất liên kết trong phức **Ag-2X** và (**Ag-2X**)₂ (X là C đến Ge) xét xem có liên quan đến sự đóng góp σ-cho và π-cho trong phối tử X(PPh₃)₂→AlH₂⁺ hay không.

Bên cạnh đó, việc đóng góp π -cho có thể rất quan trọng trong các phức và đánh giá độ mạnh của sự cho π từ **NHX** đến AgCl. Chúng tôi vẽ các orbital phân tử và năng lượng orbital để phân tích sâu hơn các xu hướng dự đoán về mặt lý thuyết của liên kết trong các phức. Vì thế, quan sát từ Phụ lục 32 đến 34 có thể xác định hình dạng của các orbital thuộc kiểu σ và π được tính toán tại mức BP86/TZVPP. Mức năng lượng của orbital π -cho cao hơn so với orbital σ -cho trong các phức **Ag-2X** với X là Si, Ge trong khi mức năng lượng của các orbital π -cho của phức **Ag-2C** có năng lượng thấp hơn so với orbital σ -cho. Tuy nhiên, **(Ag-2X)₂** cho thấy xu hướng ngược lại mức năng lượng của orbital π thấp hơn so với mức năng lượng của orbital σ . Do đó, hình dạng của các phân tử orbital chỉ ra rằng $\text{NHX}_{\text{Ph}} \rightarrow \text{AgCl}$ và $(\text{NHX}_{\text{Ph}})_2 \rightarrow (\text{AgCl})_2$ không chỉ có liên kết σ - cho mà còn có π - cho.

Tuy nhiên, Phụ lục 32 và 33 chỉ đưa ra thông tin về các tương tác cho-nhận giữa các mảnh NHX_{Ph} và AgCl nhưng chưa đưa ra góc nhìn tổng quan về tương tác nội phân tử trong phức AgCl với tetrylene. Do đó, Phụ lục 34 đưa ra HOMO-5 và HOMO-13 minh họa các liên kết cho-nhận của phức **(Ag-2X)₂** để nghiên cứu các tương tác nội phân tử trong chúng. HOMO-5 của **(Ag-2C)₂** cho thấy liên kết π -cho ngược lại là không đáng kể $\text{NHC} \leftarrow \text{Ag-Cl-Cl-Ag} \rightarrow \text{NHC}$. Ngoài ra, giữa các nguyên tử trung tâm cacbon và nguyên tử Ag trong các mảnh kim loại (AgCl) có liên kết σ và π yếu. Ngược lại, HOMO-13 của **(Ag-2Si)₂** và **(Ag-2Ge)₂** cho thấy các liên kết σ , π và π -cho ngược lại có đóng góp đáng kể $\text{NHSi} \leftarrow \text{Ag-Cl-Cl-Ag} \rightarrow \text{NHSi}$ và $\text{NHGe} \leftarrow \text{Ag-Cl-Cl-Ag} \rightarrow \text{NHGe}$. Sự đóng góp đáng kể này là do góc liên kết $\alpha = 180^\circ$ là đặc tính của phức carbene dẫn đến độ bền ổn định của các mảnh (Ag-Cl-Cl-Ag).

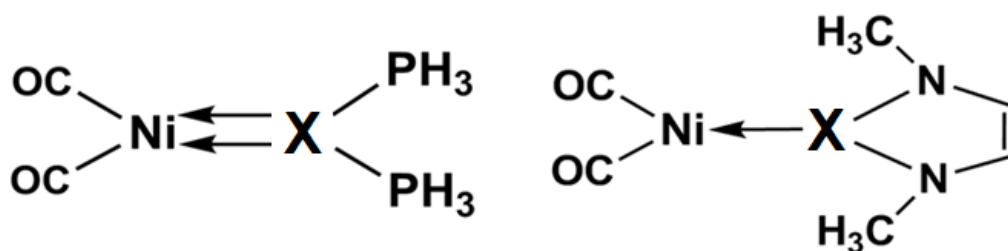
3.1.4. So sánh cấu trúc và tính chất giữa phức ylidone và tetrylene

3.1.4.1 Giới thiệu

Vào năm 2012, Guha và cộng sự [61] công bố một nghiên cứu khá thú vị, dự đoán 2,2'-bipyridyl carbenes có đặc tính “hidden” cacbon(0). Các tác giả đã xét tới năng lượng phân ly liên kết đối với sự phân ly của phân tử $\text{Ni}(\text{CO})_2$ từ $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(2,2'\text{-bipyridyl carbene})]$. N-heterocyclic carbenes có thể được coi là có dạng cộng hưởng, trong đó nguyên tử cacbon trung tâm có hai cặp electron và cho thấy các đặc tính của hợp chất C(0). Chính nghiên cứu của Guha là tiền đề để nghiên cứu sâu hơn về mối

tương quan giữa các hệ phức ylidone và tetrylene. Cuối cùng, qua quá trình khảo sát các hệ khác nhau, chúng tôi đã tìm thấy hệ phức có xu hướng rất đặc biệt về BDE giữa ylidone và tetrylene khi kết hợp với hợp chất $\text{Ni}(\text{CO})_2$.

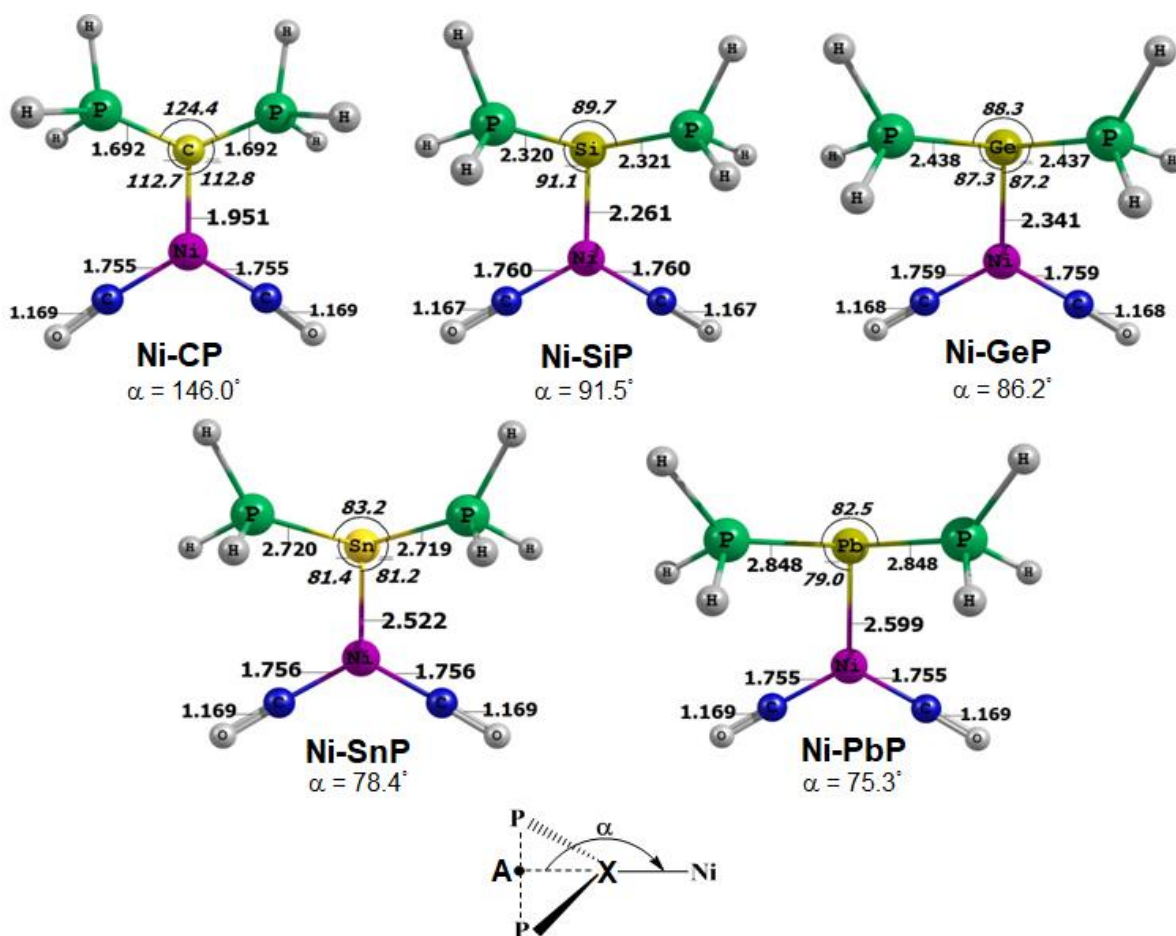
Mục đích chính của phần này là áp dụng tính toán DFT để so sánh các cấu trúc và liên kết hóa học giữa các phối tử của carbodiphosphorane-analogues $\text{X}(\text{PH}_3)_2$ và N-heterocyclic carbene-analogues NHE_{Me} với phức $\text{Ni}(\text{CO})_2$ để làm sáng tỏ sự giống và khác nhau trong cấu trúc và trạng thái liên kết trong hai hệ (Hình 3.18).



Hình 3.18. Hệ phức a) **Ni-XP**; và b) **Ni-2X**.

3.1.4.2. Cấu trúc và năng lượng phân ly liên kết

Hình 3.19 cho thấy cấu trúc hình học tối ưu của các hợp chất từ **Ni-CP** đến **Ni-PbP** tại mức BP86/SVP cùng với độ dài và góc liên kết. Nghiên cứu lý thuyết về phức carbodiphosphorane **Ni-CP** đã được Frenking nghiên cứu lần đầu tiên [124], [149]. Độ dài của liên kết Ni–C trong phức carbene **Ni-CP** là 1,951 Å (Hình 3.19), và giá trị này không khác với độ dài của liên kết Ni–C trong $[(\text{CO})_2\text{Ni}-\{\text{C}(\text{PH}_3)_2\}]$ (1,952 Å) [149]. Ngoài ra, Petz [124] cũng báo cáo kết quả thực nghiệm cho liên kết Ni–C (1,990 Å) của phức $[\text{Ni}(\text{CO})_2-\text{C}(\text{PPh}_3)_2]$, dài hơn một chút so với liên kết Ni–C của **Ni-CP** trong luận án này. Độ dài của liên kết Ni–X tăng từ **Ni-CP** (1,951 Å) đến **Ni-PbP** (2,599 Å), có thể do bán kính tăng dần trong các nguyên tử nhóm 14 [110], [111]. Bên cạnh đó, phối tử $\{\text{X}(\text{PH}_3)_2\}$ liên kết với hợp chất $\text{Ni}(\text{CO})_2$ với góc $\alpha = 146,0^\circ$ cho phức **Ni-CP** và góc α trở nên nhọn hơn nhiều khi nguyên tử khối của X lớn dần.

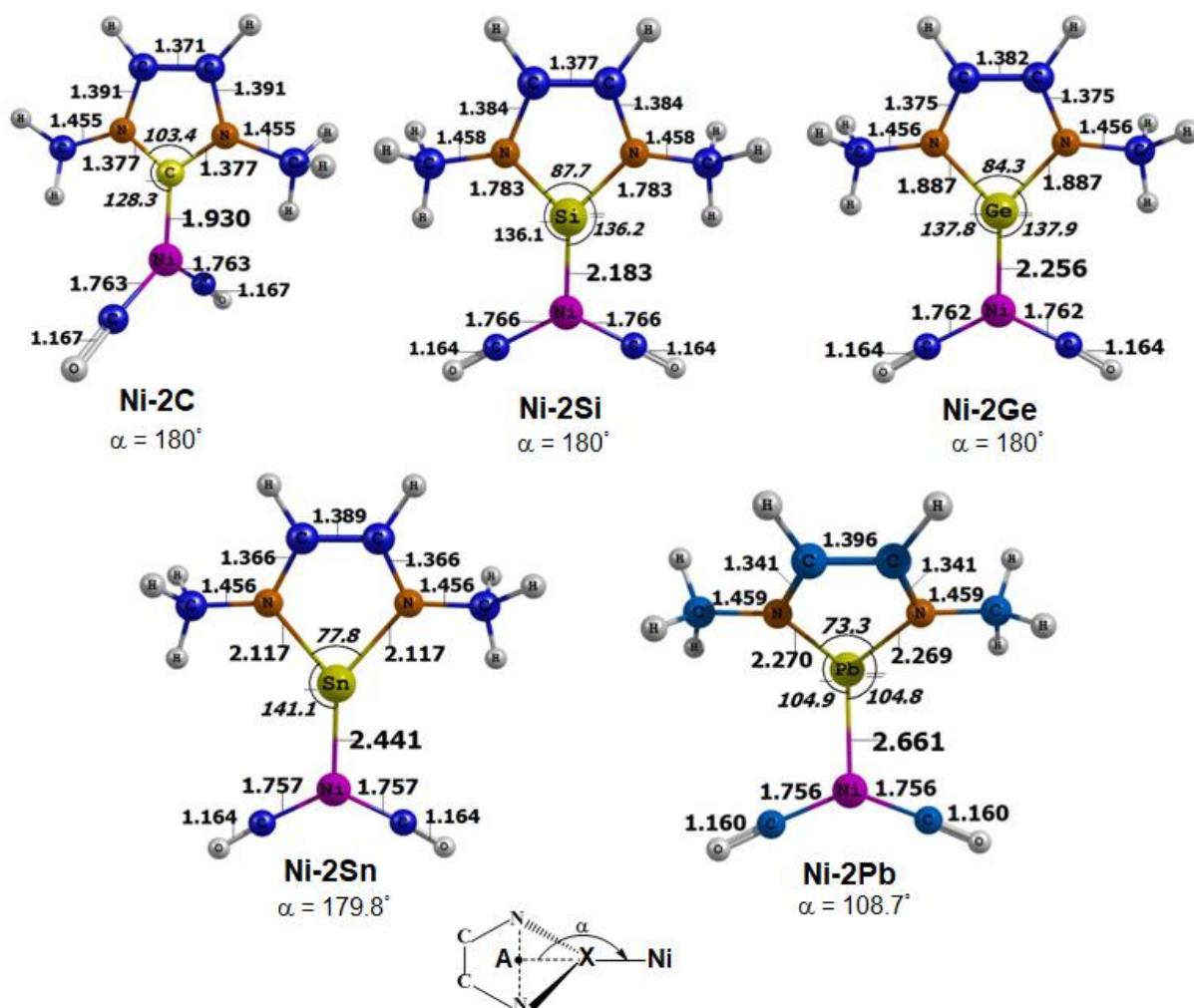


Góc liên kết α là góc Ni-X-A với A là trung điểm của khoảng cách P-P

Hình 3.19. Tối ưu cấu trúc hình học của phức ylidone **Ni-CP** đến **Ni-PbP** tại mức BP86/SVP. Độ dài liên kết đơn vị là Å; góc liên kết đơn vị là °.

Hình 3.20 cho thấy cấu trúc hình học tối ưu cùng với độ dài và góc liên kết quan trọng của các phức từ **Ni-2C** đến **Ni-2Pb**. Tương tự như xu hướng về độ dài của liên kết Ni-X được tính toán của hệ ylidone, độ dài của liên kết Ni-X trong **Ni-2X** cũng tăng từ **Ni-2C** (1,930 Å) đến **Ni-2Pb** (2,661 Å). Giá trị độ dài liên kết của phức carbene trong luận án này cũng tương đồng giá trị độ dài liên kết trong nghiên cứu của Frenking và cộng sự [149] đối với phức $[\text{NHC}_\text{H}-\text{Ni}(\text{CO})_2]$ (1,917 Å). Phức silylene $(\text{iPr}_3\text{P})_2\text{Ni}(\mu\text{-H})(\text{SiClPh}_2)$ [11] có độ dài của liên kết Si-Ni là 2,221 Å, trong khi liên kết Si-Ni trong phức **Ni-2Si** có độ dài là 2,183 Å. Phức $[(\text{NHGe})_2-\text{Ni}(\text{CO})_2]$ [68] có độ dài liên kết Ge-Ni thực nghiệm là 2,297 và 2,291 Å, dài hơn liên kết Ge-Ni trong **Ni-2Ge** (2,256 Å). Gần đây, Hahn [166] công bố độ dài liên kết Ni-Sn trong phức $[(\text{NHSn})_4-\text{Ni}]$ trong khoảng 2,372 đến 2,401 Å và 2,365 đến 2,383 Å, ngắn hơn một chút so với liên kết Si-

Ni trong **Ni-2Sn** (2,441 Å). Trong phức **Ni-2X**, phối tử **NHX** (X là C đến Sn) tạo liên kết với hợp chất $\text{Ni}(\text{CO})_2$ một góc liên kết α là 180° . Điều này khác nhiều so với các cấu trúc của phức ylidone **Ni-XP**. Một lưu ý rằng góc liên kết $\alpha = 108,7^\circ$ trong **Ni-2Pb** khác biệt với các phức khác trong cùng nhóm 14.



Góc liên kết α là góc Ni-X-A với A là trung điểm của khoảng cách N-N

Hình 3.20. Tối ưu cấu trúc hình học của phức ylidone **Ni-2C** đến **Ni-2Pb** tại mức BP86/SVP. Độ dài liên kết đơn vị là Å; góc liên kết đơn vị là $^\circ$.

Mặt khác, Hình 3.20 cho thấy cấu trúc của **Ni-2C** đặc biệt hơn so với các phức trong cùng nhóm. Mặt phẳng chứa hai nhóm CO của hợp chất $\text{Ni}(\text{CO})_2$ vuông góc với mặt phẳng chứa phối tử NHC, trong khi các phức **Ni-2X** (X là Si đến Pb) thì phối tử **NHX** và hợp chất $\text{Ni}(\text{CO})_2$ đều cùng nằm trong một mặt phẳng. Điều này có thể do độ dài liên kết Ni-C nhỏ nhất so với các phức trong cùng nhóm 14, nên sự ảnh hưởng của hai nhóm CH_3 trên phối tử carbene buộc hai nhóm CO phải xoay để không bị cản trở về

mặt không gian. Lưu ý là sự xoay hai nhóm CO không gặp trong các phức ylidone vì phối tử **XP** kém công kênh hơn nhiều so với phối tử **NHE**, nên ảnh hưởng không gian của phối tử ylidone gây ra là không đáng kể.

Ngoài ra, các giá trị góc liên kết C–Ni–C của hợp chất Ni(CO)₂ trong các phức **Ni-XP** và **Ni-2X**, góc nhị diện C–Ni–X–P cho các phức từ **Ni-CP** đến **Ni-PbP** và góc nhị diện C–Ni–X–N cho các phức từ **Ni-2C** đến **Ni-2Pb** tính ở mức BP86/SVP được trình bày trong Bảng 3.8. Góc liên kết C–Ni–C của Ni(CO)₂ trong phức từ **Ni-CP** đến **Ni-PbP** thay đổi từ 116,0 đến 121,5° và các giá trị tương tự được quan sát đối với góc C–Ni–C của Ni(CO)₂ trong phức từ **Ni-2C** đến **Ni-2Pb** trong khoảng từ 116,4 đến 122,5°, ngoại trừ góc C–Ni–C của Ni(CO)₂ trong **Ni-2Pb**, cho giá trị góc lớn nhất (137,0°). Sự khác biệt có thể là do cấu trúc khác biệt của plumbylene, trong đó góc $\alpha < 180^\circ$. Góc nhị diện C–Ni–X–P của **Ni-XP** là 164,0° đối với carbene và gần như giống nhau đối với silylone và germylone (138,2 và 138,3°) và đối với stannylone và plumbylone (134,6 và 135,5°).

Bảng 3.8. Góc liên kết (°) C–Ni–C của mảnh Ni(CO)₂ trong phức **Ni-XP** và **Ni-2X**; Góc nhị diện (°) C–Ni–X–P đối với phân tử **Ni-XP** và góc nhị diện (°) C–Ni–X–N đối với phân tử **Ni-2X** tính toán tại mức BP86/SVP (X là C đến Pb).

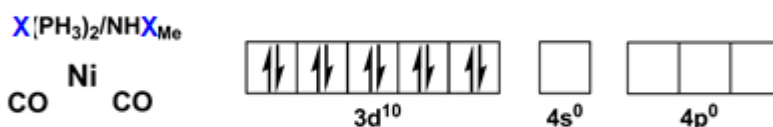
Phức	C–Ni–C	C–Ni–E–P _{ylidone} /N _{tetrylene}
Ni-CP	116,0	164,0
Ni-SiP	120,4	138,2
Ni-GeP	120,2	138,3
Ni-SnP	120,7	134,6
Ni-PbP	121,5	135,5
Ni-2C	116,4	117,2
Ni-2Si	121,3	179,9
Ni-2Ge	121,3	179,9
Ni-2Sn	122,5	179,9
Ni-2Pb	137,0	131,4

Kết quả này phù hợp với kết quả ở trên rằng tất cả các phối tử $\{X(PH_3)_2\}$ liên kết một góc $\alpha < 180^\circ$ với hợp chất $Ni(CO)_2$ (Hình 3.19). Có thể thấy các nguyên tử Ni trong **Ni-XP** và **Ni-2X** có 16 electron tương ứng với lai hóa sp^2 và phối tử ylidone $\{X(PH_3)_2\}$ có một cặp electron cho $Ni(CO)_2$ tương tự như phối tử tetrylene **NHX** cũng có một cặp electron cho $Ni(CO)_2$ (Sơ đồ 3.5). Phối tử $\{X(PH_3)_2\}$ thường có sẵn hai cặp electron để cho. Trong trường hợp cho cặp electron ở **Ni-XP**, chỉ có một trong hai cặp electron có sẵn để cho và cặp electron độc thân còn lại được giữ lại. Đây có thể là nguyên nhân chính làm cho góc α trở nên nhọn hơn.

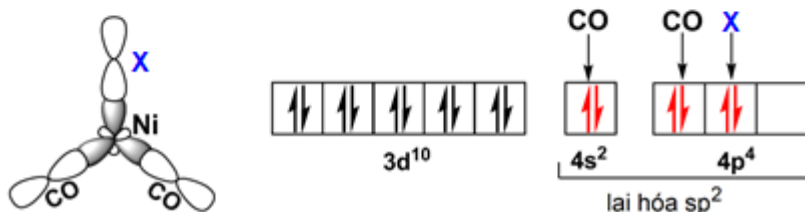
Cấu hình electron của nguyên tử Ni ở trạng thái cơ bản



Cấu hình electron của nguyên tử Ni khi các phối tử $E(PH_3)_2/NHE_{Me}$ và CO tiếp cận



Cấu hình electron của nguyên tử Ni trong $[(CO)_2Ni-E(PH_3)_2]$ hoặc $[(CO)_2Ni-NHE_{Me}]$

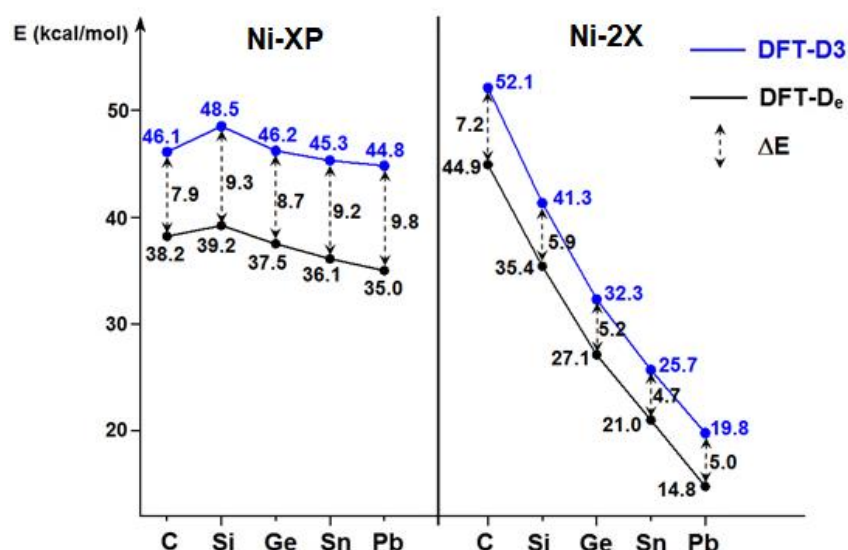


Sơ đồ 3.5. Sơ đồ đề xuất trạng thái lai hóa của nguyên tử Ni trong phức **Ni-XP** và **Ni-2X** (X là C đến Pb).

Ngược lại, các phức tetrylene **Ni-2X** có góc nhị diện C–Ni–X–N là $117,2^\circ$ đối với carbene do cách xoắn của $Ni(CO)_2$ với phối tử NHC_{Me} trong **Ni-2C**, mặc dù góc α là $180,0^\circ$ và gần như giữ nguyên ở mức xấp xỉ $180,0^\circ$ đối với silylene đến stannylene, trong khi góc α tù hơn cho **Ni-2Pb** với góc nhị diện là C–Ni–Pb–N là $131,4^\circ$.

Cũng cần phải nói rằng phối tử tetrylene **NHX** chỉ có một cặp electron có sẵn để cho và do đó góc α là $180,0^\circ$ cho các trường hợp từ carbene đến stannylene, trừ một trường hợp khác biệt nhất khi X là Pb có góc $\alpha < 180,0^\circ$. Kết quả tính toán năng lượng phân ly liên kết, D_e ($kcal.mol^{-1}$) (đường màu đen) của phức **Ni-XP** và **Ni-2X** (X là C đến Pb) ở mức BP86/TZVPP//BP86/SVP được trình bày trên Hình 3.21. BDE của liên

kết cho-nhận trong các phức từ **Ni-CP** đến **Ni-PbP** thể hiện một xu hướng không giống với các hệ phức ylidone trong Mục 3.1.2. BDE cho thấy độ mạnh liên kết Ni-X(PH₃)₂ giảm nhẹ từ **Ni-CP** ($D_e = 38,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Ni-PbP** ($D_e = 35,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$), ngoại trừ phức **Ni-SiP** ($D_e = 39,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Giá trị BDE của phức carbene trong luận án này không khác nhiều so với giá trị BDE của phức carbene do Frenking và cộng sự công bố [149] ($D_e = 38,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Do đó, dữ liệu trong luận án này cho thấy các phức có nguyên tử khối X lớn có liên kết yếu hơn so với các phức có nguyên tử khối X nhỏ. Hình 3.21 cũng cho thấy BDE tính cho liên kết (CO)₂Ni-NHX_{Me} có sự giảm đáng kể từ **Ni-2C** ($D_e = 44,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Ni-2Pb** ($D_e = 14,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cần lưu ý rằng giá trị BDE của phức carbene trong nghiên cứu này khá giống với giá trị BDE do Frenking công bố [149] đối với phức Ni(CO)₂-NHC_H ($D_e = 43,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$).



Hình 3.21. Biểu đồ năng lượng phân ly liên kết, D_e [kcal.mol⁻¹] khi xét (đường màu xanh) và không xét (đường màu đen) đến tương tác của các nhóm phân tử trong hệ phức **Ni-XP** và **Ni-2X** (X là C đến Pb).

Các tính toán cho thấy khi X là Si đến Pb trong phức **Ni-2X** thể hiện các liên kết yếu hơn, liên kết Ni-C trong **Ni-2C** là liên kết mạnh nhất. Mặc dù xu hướng biến đổi của BDE tương tự đối với các hệ ylidone và tetraylene, nhưng sự giảm mạnh hơn tồn tại đối với các phức tetraylene **Ni-2X**. Trên thực tế, BDE của các phức **Ni-XP** trong nghiên cứu này cho thấy xu hướng ngược lại so với các BDE của các phức ylidone được công bố gần đây; chẳng hạn, các phức [W(CO)₅-{C(PPh₃)₂}] đến [W(CO)₅-{Pb(PPh₃)₂}] có

BDE thay đổi từ 25,1 đến 44,6 kcal.mol⁻¹ [110], trong khi ylidone với tungsten tetracarbonyl [W(CO)₄-{C(PPh₃)₂}] đến [W(CO)₄-{Pb(PPh₃)₂}] cho các giá trị BDE là 45,8 ÷ 50,0 kcal.mol⁻¹ [111].

Từ đây, xu hướng tương đồng về BDE của **Ni-XP** và **Ni-2X** trong luận án này có thể được giải thích bằng lai hóa sp² tương tự nhau của nguyên tử Ni trong **Ni-XP** so với nguyên tử Ni trong **Ni-2X**, đồng thời giá trị góc liên kết C–Ni–C trong các phức **Ni-XP** và **Ni-2X** (Sơ đồ 3.5 và Bảng 3.8) khi X là C đến Sn cũng tương tự nhau. Tính năng lượng phân ly liên kết D_e [kcal.mol⁻¹] có và không có tương tác phân tán cho các phức ylidone và tetrylene để xem xét ảnh hưởng của các tương tác phân tán. Hình 3.21 cũng cho thấy BDE của các phức **Ni-XP** và **Ni-2X** đã được tính ở mức BP86/TZVPP-D_e (đường màu đen) và mức BP86/TZVPP-D3 (đường màu xanh) sử dụng cấu trúc hình học tối ưu ở BP86/SVP. Tính toán BDE cho các phức tetrylene **Ni-2X** có giá trị tương tự nhau khi X là Si đến Pb (5,2 kcal.mol⁻¹) khi xem xét tương tác phân tán. Giá trị lớn hơn một chút (7,2 kcal.mol⁻¹) của **Ni-2C**, điều này là do độ dài liên kết Ni–C nhỏ nhất với các nhóm thế CH₃ công kênh hơn trong nhóm NHX_{Me} của các phối tử tetrylene

Các giá trị D_e tính toán cho **Ni-XP** cho thấy các tương tác phân tán lớn hơn đáng kể so với **Ni-2X**, ngoại trừ trường hợp **Ni-CP** (46,1 kcal.mol⁻¹) nhỏ hơn giá trị của **Ni-2X** (52,1 kcal.mol⁻¹). BDE ở mức BP86/TZVPP-D3 có giá trị gần như không đổi trong phạm vi D_e = 44,8 ÷ 48,5 kcal.mol⁻¹ cho các phức **Ni-XP**. Sự đóng góp từ tương tác phân tán trong **Ni-XP** thể hiện giá trị không khác nhau nhiều trong khoảng giữa 7,9 và 9,8 kcal.mol⁻¹. Xu hướng tương tự cũng xảy ra trong phức **Ni-2X** (từ 5,0 đến 7,2 kcal.mol⁻¹). Do đó, khi tính BDE của **Ni-XP** và **Ni-2X** có xét tới tương tác phân tán cho thấy liên kết Ni–X của các phối tử ylidone và tetrylene trở nên yếu hơn đối với các nguyên tử X lớn hơn [52], [110].

3.1.4.3. Phân tích năng lượng phân hủy kết hợp orbital liên kết hóa trị

Các phức **Ni-XP** và **Ni-2X** được chia thành phối tử {X(PH₃)₂ và NHX_{Me}} và mảnh Ni(CO)₂ đều ở trạng thái singlet. Đầu tiên, kết quả EDA-NOCV ở mức BP86/TZ2P+//BP86/SVP cho phức **Ni-XP** với phân tử [Ni(CO)₂] và X(PH₃)₂ như các đoạn tương tác được hiển thị trong Bảng 3.9. Xu hướng của BDE được tính ở mức BP86/TZ2P+ có giá trị tương tự với mức BP86/TZVPP//BP86/SVP. Xu hướng của các BDE, D_e (kcal.mol⁻¹), đối với liên kết Ni–X trong hệ **Ni-XP** cho thấy sự giảm nhẹ từ

Ni-CP ($D_e = 39,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Ni-PbP** ($D_e = 36,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$), ngoại trừ phức **Ni-SiP** ($D_e = 39,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Đại lượng ΔE_{prep} thay đổi giữa **Ni-CP** ($7,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và **Ni-PbP** ($5,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Năng lượng tương tác nội tại ΔE_{int} cũng giảm nhẹ từ phức carbene đến plumbylone tương tự như BDE. Bảng 3.9 cũng cho thấy lực đẩy Pauli, ΔE_{Pauli} cũng trở nên thấp hơn đối với nguyên tố nặng hơn trong nhóm 14, bởi vì sự giảm độ mạnh liên kết xuất phát từ các tương tác hấp dẫn yếu hơn ($114,7$ đến $101,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), ngoại trừ sự tăng nhẹ từ **Ni-CP** đến **Ni-SiP**. Tương tác orbital trong **Ni-CP** ($-47,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) nhỏ hơn so với **Ni-SiP** ($-53,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và trở nên nhỏ hơn đối với các nguyên tử nặng hơn trong nhóm 14. Năng lượng tương tác tĩnh điện ΔE_{elstat} tăng từ **Ni-CP** ($-114,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Ni-SiP** ($-116,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và sau đó giảm từ **Ni-GeP** ($-105,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) xuống **Ni-PbP** ($-99,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Sự giảm nhẹ độ bền liên kết trong **Ni-XP** tương quan với sự giảm của ΔE_{elstat} và ΔE_{orb} [52], [110]. Giá trị của ΔE_{orb} là do đóng góp của orbital σ , trong khi đóng góp orbital π trong ΔE_{π} yếu hơn ΔE_{σ} trong phức ylidone **Ni-XP**.

Một so sánh về các liên kết Ni–X của phức tetrylene và phức ylidone cho thấy các kết quả EDA-NOCV của phức tetrylene **Ni-2X** thể hiện xu hướng năng lượng tương tự so với phức ylidone **Ni-XP**. Bảng 3.9 cho thấy kết quả tính EDA-NOCV ở mức BP86/TZ2P+//BP86/SVP khi coi $[\text{NHX}_{\text{Me}}]$ là mảnh cho và $[\text{Ni}(\text{CO})_2]$ là mảnh nhận. Dữ liệu EDA-NOCV chứng minh rằng sự giảm độ bền của liên kết Ni–X là do các tương tác nội tại ΔE_{int} , giảm đáng kể từ **Ni-2C** ($-52,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Ni-2Si** ($-40,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) và sau đó giảm liên tục từ **Ni-2Ge** ($-30,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) đến **Ni-2Pb** ($-21,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Do đó, việc giảm BDE bắt đầu từ cacbon được xác định bởi độ bền nội tại ΔE_{int} của liên kết tetrylene–Ni theo thứ tự **Ni-2C** > **Ni-2Si** > **Ni-2Ge** > **Ni-2Sn** > **Ni-2Pb**. Xu hướng năng lượng đẩy Pauli ΔE_{Pauli} và năng lượng tĩnh điện ΔE_{elstat} cho thấy trong **Ni-2X**, các giá trị này giảm từ **Ni-2C** đến **Ni-2Pb**. Hơn nữa, các tương tác orbital ΔE_{orb} cũng giảm đáng kể từ phức carbene đến phức plumbylene. Do đó, sự giảm độ mạnh liên kết đối với các phức tetrylene nặng hơn là do lực hút yếu hơn so với lực đẩy [44].

Bảng 3.9. Kết quả tính toán EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP của phức **Ni-XP** (X là C đến Pb) sử dụng Ni(CO)₂, X(PH₃)₂, và NHX_{Me} làm các mảnh tương tác. Các phức phân tích đều thuộc nhóm đối xứng C₁. Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol⁻¹.

Phức	$\Delta E_{\text{int}}^{[a]}$	ΔE_{Pauli}	$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	$\Delta E_{\text{orb}}^{[c]}$	$\Delta E_{\sigma}^{[d]}$	$\Delta E_{\pi}^{[d]}$	$\Delta E_{\text{rest}}^{[d]}$	ΔE_{prep}	ΔE (= - D _e)
Ni-CP	-47,4	114,7	-114,3 (70,5 %)	-47,8 (29,5 %)	-31,0 (64,9 %)	-15,5 (32,4 %)	-1,3 (2,7 %)	7,7	-39,7
Ni-SiP	-47,5	123,2	-116,8 (68,4 %)	-53,9 (31,6 %)	-35,2 (65,3 %)	-17,5 (31,9 %)	-1,2 (2,8 %)	7,7	-39,8
Ni-GeP	-44,2	110,0	-105,7 (68,6 %)	-48,5 (31,4 %)	-34,6 (71,3 %)	-12,6 (26,0 %)	-1,3 (2,7 %)	6,3	-37,9
Ni-SnP	-43,3	103,6	-102,3 (69,6 %)	-44,7 (30,4 %)	-33,3 (74,5 %)	-10,2 (22,8 %)	-1,2 (2,7 %)	5,9	-37,4
Ni-PbP	-41,8	101,1	-99,3 (69,5 %)	-43,6 (30,5 %)	-33,9 (77,8 %)	-8,5 (19,5 %)	-1,2 (2,7 %)	5,5	-36,3
Ni-2C	-52,7	128,0	-133,2 (73,7 %)	-47,4 (26,3 %)	-31,4 (66,2 %)	-14,4 (30,4 %)	-1,6 (3,4 %)	7,3	-45,4
Ni-2Si	-40,8	108,3	-101,8 (68,3 %)	-47,3 (31,7 %)	-28,7 (60,7 %)	-18,1 (38,2 %)	-0,5 (1,1 %)	5,3	-35,5
Ni-2Ge	-30,1	81,1	-73,1 (65,8 %)	-38,1 (34,2 %)	-24,0 (63,0 %)	-13,6 (35,7 %)	-0,5 (1,3 %)	3,8	-26,3
Ni-2Sn	-24,6	64,0	-56,4 (63,6 %)	-32,3 (36,4 %)	-20,9 (64,7 %)	-10,8 (33,4 %)	-0,6 (1,9 %)	3,0	-21,6
Ni-2Pb	-21,0	53,6	-44,4 (59,5 %)	-30,2 (40,5 %)	-24,5 (81,1 %)	-4,9 (16,2 %)	-0,8 (2,7 %)	2,3	-18,7

^[a] là tỉ lệ phần trăm đóng góp, với tổng năng lượng tương tác nội tại $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^{[b], [c]} Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác hấp dẫn, $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^[d] Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác orbital $\Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{rest}}$.

Phụ lục 35 đến 38 cho thấy các orbitals ψ_k/ψ_{-k} của NOCV với đóng góp lớn của orbital σ và π trong ΔE_σ và ΔE_π của phức **Ni-XP** và **Ni-2X**. Mật độ biến dạng và năng lượng ổn định cũng được đưa ra. Các phức **Ni-SiP** và **Ni-GeP** có NOCV tương tự phức **Ni-CP**, trong khi phức **Ni-SnP** là NOCV tương tự **Ni-PbP**, nên không đưa ra trong Phụ lục 35 và 36. Lưu ý màu đỏ/xanh đối với ψ_k/ψ_{-k} chỉ ra hình dạng của các orbital, trong khi màu xanh/trắng là mật độ biến dạng $\Delta\rho$ chỉ ra dòng điện tích. Dòng điện tích $\Delta\rho$ di chuyển theo hướng từ màu đen đến màu trắng. Hình dạng của cặp NOCV ψ_1/ψ_{-1} và mật độ biến dạng $\Delta\rho_1$ của **Ni-CP** và **Ni1Pb** thể hiện rõ đặc tính cho electron theo chiều $(\text{CO})_2\text{Ni} \leftarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$.

Cấu trúc của phức **Ni-XP** cho thấy phối tử carbene và phối tử plumbylone liên kết với $\text{Ni}(\text{CO})_2$ theo một góc $\alpha < 180^\circ$ và hình dạng của các orbital NOCV của **Ni-XP** cho phép xác định các cặp NOCV là dạng orbital π . Có thể thấy rằng hình dạng của các cặp NOCV ψ_2/ψ_{-2} và mật độ biến dạng $\Delta\rho_2$ trong Phụ lục 35-a₁ và 35-b₁ cho thấy sự ổn định ($-7,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) của **Ni-CP** và ($-5,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) của **Ni-PbP** chủ yếu xuất phát từ liên kết π cho ngược lại $(\text{CO})_2\text{Ni} \rightarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$. Hơn nữa, hình dạng của các cặp NOCV ψ_3/ψ_{-3} và mật độ biến dạng $\Delta\rho_3$ trong Phụ lục 36-a₂ và 36-b₂ cho thấy tương tác orbital π yếu trong **Ni-CP** và **Ni-PbP** với dòng điện tích $\Delta\rho_3$ là do sự cho liên kết π ngược lại $(\text{CO})_2\text{Ni} \rightarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$ với năng lượng ổn định là $-5,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **Ni-CP** và $-2,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ cho **Ni-PbP**. Dữ liệu EDA-NOCV cho thấy phức **Ni-XP** có liên kết σ cho mạnh $(\text{CO})_2\text{Ni} \leftarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$ và liên kết π cho ngược lại yếu $(\text{CO})_2\text{Ni} \rightarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$.

Bên cạnh đó, Phụ lục 37 và 38 cho thấy cặp orbital ψ_k/ψ_{-k} của các NOCV, mật độ biến dạng $\Delta\rho$ và năng lượng ổn định trong **Ni-2C**, **Ni-2Si** và **Ni-2Pb**. Hình dạng của phức **Ni-2Ge** và **Ni-2Sn** tương tự như hình dạng của **Ni-2Si**, và do đó, hình dạng của **Ni-2Ge** và **Ni-2Sn** không được trình bày trong Phụ lục 37 và 38. Phụ lục 37-a₁ cho thấy hình dạng của các cặp orbital biểu thị các tương tác orbital σ diễn ra giữa các orbital cho của phối tử NHC_{Me} và orbital nhận của $\text{Ni}(\text{CO})_2$ với năng lượng ổn định $-25,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, trong khi Phụ lục 37-a₂ cho thấy tương tác orbital σ rất nhỏ

trong **Ni-2C** với dòng điện tích $\Delta\rho_3$ tương ứng với năng lượng ổn định là $-6,0$ kcal.mol⁻¹.

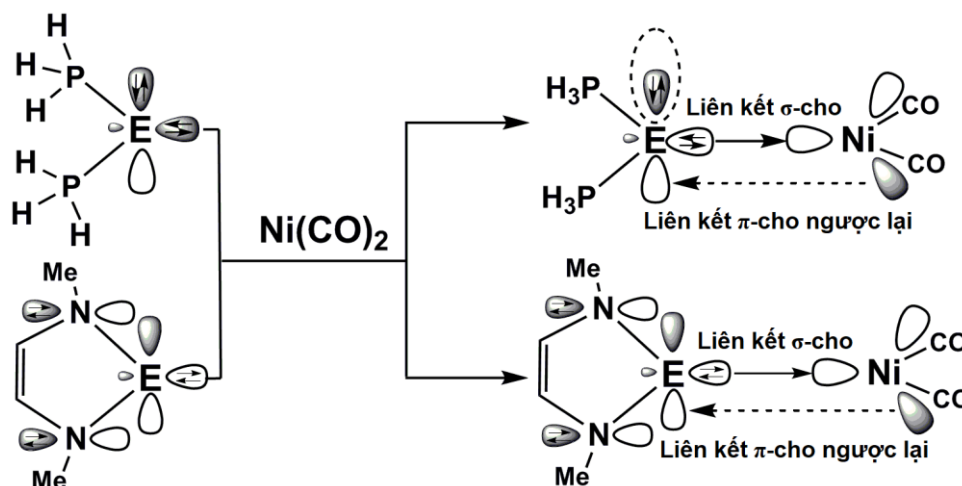
Phụ lục 37-b cho thấy chiều dòng điện tích của tương tác σ theo hướng $(\text{CO})_2\text{Ni} \leftarrow \text{NHSiMe}$. Mật độ biến dạng ψ_1 thể hiện khu vực cho điện tích (vùng màu đen) tại khu vực NHSiMe liên quan đến mật độ biến dạng $\Delta\rho_1$ và năng lượng ổn định $-23,1$ kcal.mol⁻¹. Các cặp NOCV ψ_1/ψ_{-1} and ψ_2/ψ_{-2} , và mật độ biến dạng $\Delta\rho_1$ and $\Delta\rho_2$ của các cặp orbital quan trọng nhất đối với orbital σ trong ΔE_σ của **Ni-2Pb** cho thấy năng lượng ổn định là $-19,9$ và $-4,6$ kcal.mol⁻¹ chủ yếu là do sự cho liên kết σ mạnh mẽ trong phối tử NHPbMe và sự cho liên kết σ ngược lại yếu từ mảnh $\text{Ni}(\text{CO})_2$ được mô tả trong Phụ lục 37-c₁ và 37-c₂.

Trong khi đó, các cặp NOCV ψ_2/ψ_{-2} và mật độ biến dạng $\Delta\rho_2$ trong Phụ lục 29-a cho thấy năng lượng ổn định là $-10,7$ kcal.mol⁻¹ là do cho π ngược lại $(\text{CO})_2\text{Ni} \rightarrow \text{NHCMe}$. Phụ lục 38-b₁ và 38-b₂ cho thấy các hình dạng của dòng điện tích $\Delta\rho_2$ và $\Delta\rho_3$ có thể là sự cho liên kết π ngược lại $(\text{CO})_2\text{Ni} \rightarrow \text{NHSiMe}$ với năng lượng ổn định tương ứng là $-7,1$ và $-10,1$ kcal.mol⁻¹. Hình dạng của các cặp NOCV của **Ni-2Si** cho thấy sự cho liên kết π ngược lại đáng kể $(\text{CO})_2\text{Ni} \rightarrow \text{NHSiMe}$ [113].

Ở đây, điều đặc biệt là kiểm tra năng lượng cho **Ni-XP** và **Ni-2X**. Phức **Ni-2Pb** (Phụ lục 38-c₁) cũng có năng lượng ổn định là $-19,9$ kcal.mol⁻¹ thấp hơn so với **Ni-2C** (Phụ lục 38-a₁) với độ ổn định $-25,4$ kcal.mol⁻¹. Ngược lại, plumbylone **Ni-PbP** (Phụ lục 26-b) cho thấy sự ổn định của $-31,3$ kcal.mol⁻¹, cao hơn mức đóng góp chính trong **Ni-CP** ($-23,0$ kcal.mol⁻¹) (Phụ lục 35-a). Ngoài ra, từ cấu trúc của carbene **Ni-2C**, sự cho liên kết π ngược lại được hiển thị trong Phụ lục 38-a ($\Delta E = -10,7$ kcal.mol⁻¹) là không thể do cấu trúc khác lạ của nó, bên cạnh đó, sự cho liên kết π ngược lại **Ni-2Pb** trong Phụ lục 38-c với năng lượng ổn định là $-2,9$ kcal.mol⁻¹. Cặp orbital độc thân của NHPbMe trong phức **Ni-2Pb** tương tự như phức ylidone **Ni-XP**. Phân tích liên kết cho thấy các phối tử NHXMe trong **Ni-2X** là chất cho liên kết σ mạnh và nhận liên kết π yếu.

Từ đây, đề xuất sơ đồ về bản chất liên kết trong phức **Ni-XP** và **Ni-2X** với liên kết σ -cho thông qua cặp electron σ từ mảnh cho $\{\text{X}(\text{PH}_3)_2\}$ và $\{\text{NHXMe}\}$ đến mảnh

nhận $\text{Ni}(\text{CO})_2$ (Sơ đồ 3.6). Kết quả của phần này cho thấy các phối tử ylidone trong **Ni-XP** có thể hoạt động như một kiểu tương tự với các phối tử tetrylene trong **Ni-2X**. Đây cũng là lý do hai phức được nghiên cứu trong phần này cho thấy xu hướng gần như giống nhau đối với năng lượng phân ly liên kết.



Sơ đồ 3.6. Sơ đồ đề xuất trạng thái liên kết từ mảnh cho $\text{X}(\text{PH}_3)_2$ and NHX_{Me} đến mảnh nhận $\text{Ni}(\text{CO})_2$ trong phức ylidone **Ni-XP** và tetrylene **Ni-2X**.

Như vậy, kết luận sơ bộ khi so sánh hai hệ ylidone và tetrylene:

- Các phối tử $\{\text{X}(\text{PH}_3)_2\}$ trong các phức **Ni-XP** (X là C đến Pb) tạo góc liên kết với $\text{Ni}(\text{CO})_2$ $\alpha < 180^\circ$ và góc α trở nên nhọn hơn khi nguyên tử khối X tăng dần. Khác biệt hoàn toàn với hệ phức **Ni-XP**, hệ phức **Ni-2X** cho thấy phối tử NHX_{Me} (X là C đến Sn) tạo góc liên kết với $\text{Ni}(\text{CO})_2$ $\alpha = 180^\circ$, nhưng tạo góc nhọn nhất khi X là Pb. Xu hướng tương tự của năng lượng phân ly liên kết được quan sát đối với các hệ ylidone và tetrylene nhưng sự giảm mạnh hơn đã được tìm thấy đối với các phức tetrylene **Ni-2X**. Kết quả chỉ ra rằng nguyên tử Ni trong hai phức **Ni-XP** và **Ni-2X** có thể có 16 electron tương tự với lai hóa sp^2 và phối tử ylidone $\{\text{X}(\text{PH}_3)_2\}$ có thể cho một cặp electron đến $\text{Ni}(\text{CO})_2$, tương tự như phối tử NHX_{Me} luôn giữ lại một cặp electron duy nhất để cho. Các phối tử $\text{X}(\text{PH}_3)_2$ tạo góc liên kết với $\text{Ni}(\text{CO})_2$ góc $\alpha < 180^\circ$ vì các phối tử ylidone có hai cặp electron độc thân để cho, nhưng trong trường hợp trong **Ni-XP**, chỉ có một trong hai cặp electron có sẵn để cho, và cặp electron độc thân còn lại được giữ lại, có thể làm phát sinh các góc α nhọn hơn.

- Phân tích liên kết chỉ ra rằng phối tử ylidone trong phức **Ni-XP** thể hiện cho liên kết σ mạnh $(\text{CO})_2\text{N} \leftarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$ và cho liên kết π ngược lại yếu $(\text{CO})_2\text{Ni} \rightarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$ và phối tử NHX_{Me} trong **Ni-2X** là chất cho liên kết σ mạnh và nhận π yếu. Kết quả cho thấy các phối tử ylidone trong **Ni-XP** có thể hoạt động theo kiểu tương tự với các phối tử tetrylene trong **Ni-2X**.

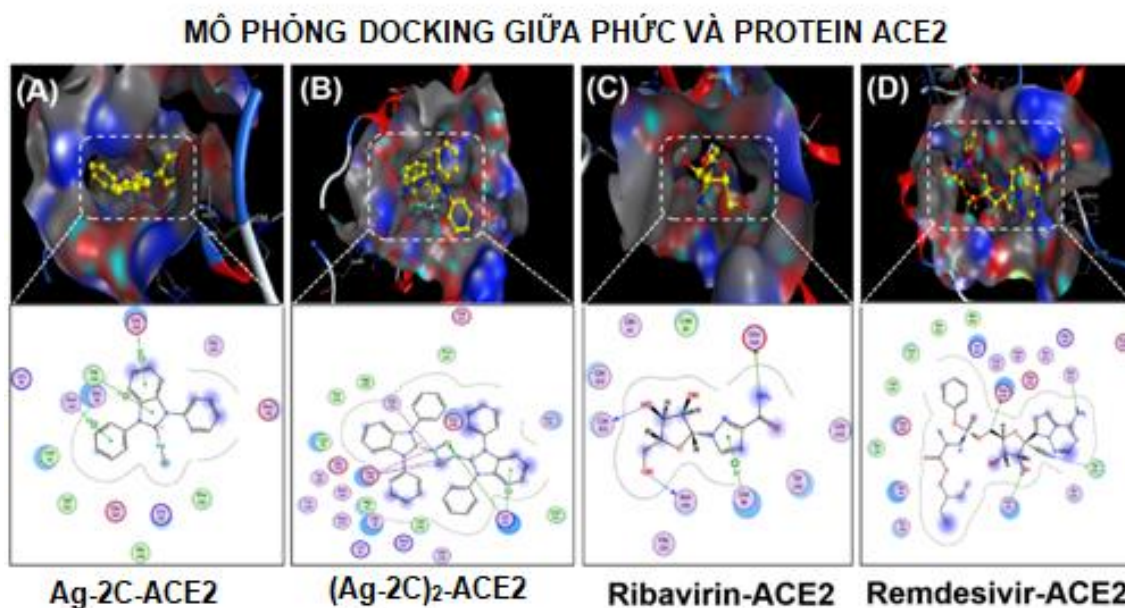
3.2. TÍNH TOÁN DOCKING DỰA TRÊN NỀN TẢNG TƯƠNG TÁC CƠ HỌC PHÂN TỬ

3.2.1. Mô phỏng docking vào protein ACE2 và 6LU7 của phức Ag-2C và (Ag-2C)₂

Phương pháp mô phỏng docking phân tử được sử dụng để thăm dò sự tương tác của phức **Ag-2C**, **(Ag-2C)₂** và hai loại thuốc lên protein ACE2 trong cơ thể người và protein 6LU7 của SARS-CoV-2. Xác định cách thức phức **Ag-2C** và **(Ag-2C)₂** tương tác với các protein ACE2 và PDBLU7 và ức chế hoạt động của chúng, cũng như làm cho protein trở nên yếu hơn trạng thái ban đầu. Các giá trị năng lượng (DS) và độ lệch bình phương trung bình (RMSD) cũng như các tương tác khác như liên kết hydro, liên kết cation- π , π - π và tương tác ion, liên kết và tương tác van der Waals cho sự kết nối giữa các phức carbene được nghiên cứu, hai loại thuốc và hai loại protein ACE2 và 6LU7 được trình bày trên Hình 3.22, 3.23 và Bảng 3.10, 3.11, và 3.12.

Đầu tiên, nghiên cứu mô phỏng docking **Ag-2C** và **(Ag-2C)₂** và hai loại thuốc được chọn vào protein ACE2. Tất cả các giá trị độ lệch bình phương trung bình là đều nhỏ hơn 2 Å trong các hệ. Hình 3.22 và Bảng 3.10 cho thấy protein ACE2 được gắn với **(Ag-2C)₂** thể hiện tác dụng ức chế mạnh hơn so với **Ag-2C** với các giá trị năng lượng (kcal.mol^{-1}) tương ứng là -17,5 và -14,1. Tác dụng ức chế này có thể do **(Ag-2C)₂** có thể tích lớn hơn, khối lượng phân tử lớn hơn, dẫn đến tính phân cực đáng kể và khả năng liên kết mạnh với các amino acid của protein. Bảng 3.8 cho thấy **Ag-2C** có 10 dạng tương tác van der Waals và các tương tác liên kết tại chỗ thể hiện các vị trí liên kết của 3 tương tác của các liên kết hydro thông qua liên kết π -H giữa vòng phenyl và N-heterocyclic của phức carbene và -C- của các amino acid khác nhau như Glu 208 (3,67 Å), Val 209 (4,34 Å), Asn 210 (3,78 Å). Mặt khác, **(Ag-2C)₂** liên kết với protein ACE2 rất tốt và thể hiện tương tác khá tốt với các amino acid của nó với

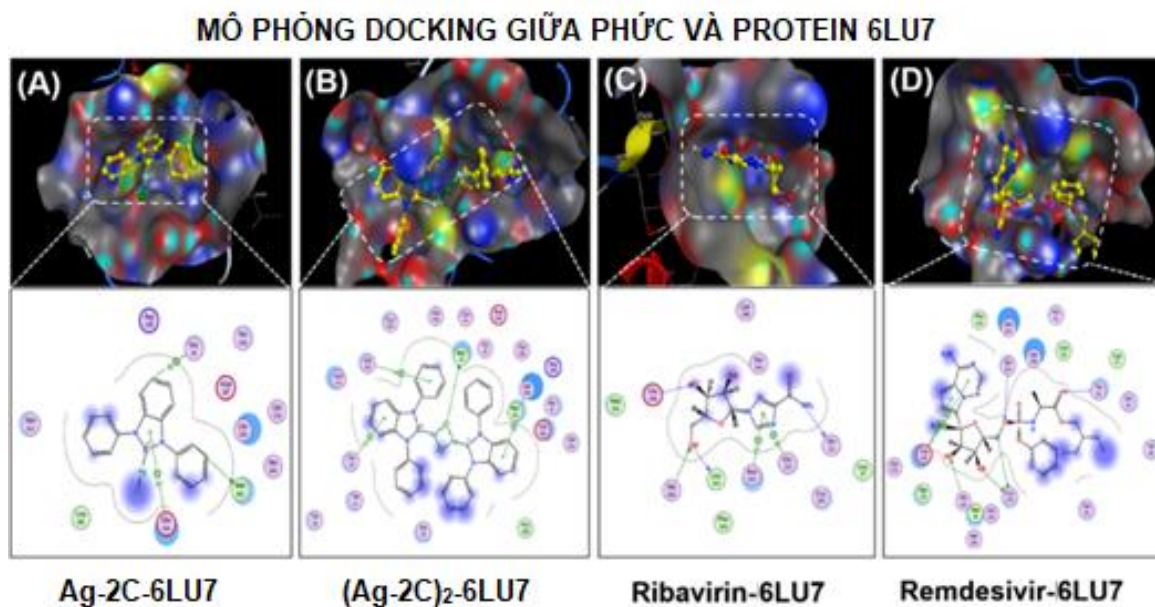
18 tương tác van der Waals và 6 tương tác chính ((**Ag-2C**)₂-**ACE2**) hydro, cation- π , các liên kết π - π và các tương tác ion, trong đó phức bis-Ag carbene (**Ag-2C**)₂ với nguyên tử trung tâm cacbon, AgCl của hợp chất kim loại và vòng phenyl của phối tử chủ yếu tương tác với -O- và -C-, -N-, của amino acid Lys 562 (3,74 Å), Asp 206 (3,77 Å), Gly 205 (2,88 Å), Asp 206 (2,75 Å), Asp 206 (3,38 Å), Lys 562 (3,82 Å). Ribavirin và remdesivir được gắn thành công vào protein ACE2 và hình thành các tương tác 6 và 15 van der Waals.



Hình 3.22. Phức đơn nhân và đa nhân của carbene ức chế thụ thể chủ ACE2 với hai thuốc đối chứng: (A) **Ag-2C-ACE2**, (B) **(Ag-2C)₂-ACE2**, (C) **Ribavirin-ACE2**, (D) **Remdesivir-ACE2**.

Hai loại thuốc được chọn cho thấy sự tương tác mạnh mẽ với các amino acid của nó với 4 tương tác (Ribavirin-ACE2) và 6 tương tác (Remdesivir-ACE2) của liên kết hydro và liên kết π - π : (i) Docking của Ribavirin-ACE2 có DS là $-16,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, RMSD là 1,45Å và các tương tác liên kết với nhau giữa -O-, -N-, -N-heterocyclic của ribavirin và -O-, -C- của amino acids Asn 194 (2,89 Å), Gln 101 (2,93 Å), Glu 208 (3,35 Å), Gln 98 (3,59 Å). (ii) Docking của remdesivir-ACE2 có giá trị DS là $-16,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$, RMSD là 1,70 Å và các tương tác liên kết với nhau giữa -O-, -N-, -N-vòng thơm, N-heterocyclic của remdesivir và -N-, N- vòng thơm của amino

acids Asn 394 (2,86 Å), Gln 514 (2,78 Å), Glu 514 (3,46 Å), Gln 394 (3,26 Å), His 401 (3,95 Å), His 401 (3,51 Å).



Hình 3.23. Phức đơn nhân và đa nhân của carbene ức chế protein 6LU7 với hai thuốc đối chứng (A) **Ag-2C-6LU7**, (B) **(Ag-2C)₂-6LU7**, (C) **Ribavirin-6LU7**, (D) **Remdesivir-6LU7**.

Các kết quả mô phỏng docking hiện được báo cáo cho các phức carbene (**Ag-2C** và **(Ag-2C)₂**) và hai loại thuốc nổi tiếng (ribavirin và remdesivir) vào protein 6LU7 của SARS-CoV-2 (Hình 3.23 và Bảng 3.11). Các kết quả thu được cho các phức và các loại thuốc được lựa chọn gắn với 6LU7 thể hiện các giá trị năng lượng điểm docking (DS) là $-14,1$, $-16,8$, $-16,6$ và $-16,9$ kcal.mol⁻¹ cho **Ag-2C**, **(Ag-2C)₂**, ribavirin và remdesivir.

Bảng 3.10. Kết quả mô phỏng docking với năng lượng điểm docking (DS), thông số độ lệch bình phương trung bình (RMSD) và tương tác van der Waals (VDW) giữa các hợp chất carbene (**Ag-2C** và **(Ag-2C)₂**); hai loại thuốc (ribavirin và remdesivir) và amino acid của protein ACE2.

Hợp chất	Kí hiệu	DS lượng docking (kcal.mol ⁻¹)	năng RMSD (Å)	Tương tác van der Waals với amino acid
Ag-2C	Ag-2C-ACE2	-14,1	1,13	Gln 98; Gly 205; Asp 206; Pro 565; Lys 562; Ala 396; Glu 564; Val 212; Leu 95; Lys 94
(Ag-2C)₂	(Ag-2C)₂-ACE2	-17,5	1,54	Glu 564; Pro 565; Asn 394; Leu 391; Gln 102; Val 209; Arg 514; Gln 98; Lys 94; Ala 99; Asn 210; Asn 397; Tyr 196; Tyr 207; Glu 398; Leu 95; Trp 566; Ala 396
Ribavirin	Ribavirin-ACE2	-16,5	1,54	Gln 102; Leu 85; Gln 81; Gly 205; Tyr 196; His 195
Remdesivir	Remdesivir-ACE2	-16,9	1,70	Tyr 196; Gln 98; Ala 99; Glu 208; Val 209; Leu 95; Trp 566; Ala 296; Lys 562; Gly 205; Asn 397; Glu 398; Arg 514; Tyr 510; Asp 509

Bảng 3.11. Kết quả mô phỏng docking với năng lượng điểm docking (DS), thông số độ lệch bình phương trung bình (RMSD) và tương tác van der Waals (VDW) giữa các hợp chất carbene (**Ag-2C** và **(Ag-2C)₂**); hai loại thuốc (ribavirin và remdesivir) và amino acid của protein 6LU7.

Hợp chất	Kí hiệu	DS năng lượng docking (kcal.mol ⁻¹)	RMSD (Å)	Tương tác van der Waals với amino acid
Ag-2C	Ag-2C-6LU7	-14,1	1,75	Thr 190; Asp 187; Gln 189; Leu 141; Asn 142; Arg 188
(Ag-2C)₂	(Ag-2C)₂-6LU7	-16,8	1,98	Asp 187; Glu 166; Arg 188; Pro 168; Ser 46; Thr 25; Thr 24; Asn 142; Cys 145; His 164; Cys 44; Thr 45; Thr 190; His 41; Gln 192
Ribavirin	Ribavirin-6LU7	-16,6	1,52	Met 165; Phe 140; Leu 27; Gln 189; Cys 145; Ser 144
Remdesivir	Remdesivir-6LU7	-16,9	1,67	Ser 144; Met 49; His 164; Met 165; His 172; Phe 140; Asn 142; Gln 189; His 41; Leu 141; Leu 27; Thr 25; Thr 24; Ser 46

Các giá trị RMSD thay đổi giữa 1,52 và 1,98. Cách thức **Ag-2C** tạo thành 6 tương tác van der Waals và 3 tương tác của liên kết hydro và liên kết π -H, cho thấy -C- trong vòng N-heterocyclic của phối tử carbene tạo ra tương tác với -S-, -N-, và N- vòng thơm của amino acid Met 165 (3,84 Å), His 41 (3,91 Å), Glu 166 (4,22 Å). Bảng 3.9, 3.10 cũng cho thấy khả năng ức chế mạnh hơn một chút của phức (**Ag-2C**)₂ so với **Ag-2C** khi chúng gắn với protein 6LU7. Chúng bao gồm 15 tương tác van der Waals cho (**Ag-2C**)₂ với thực tế là phức (**Ag-2C**)₂ thể hiện sự tương tác mạnh mẽ giữa AgCl, vòng phenyl, vòng N-heterocyclic của phối tử bis-carbene và protein 6LU7 có nguồn gốc từ 4 loại tương tác hidro khác nhau, kể cả H-donor và liên kết π -H qua -S-, -N-, và -C- của amino acid Met 49 (3,34 Å), Thr 26 (4,68 Å), Gly 143 (4,51 Å), Gln 189 (4,25 Å). Có thể nhận ra rằng sự đóng góp của nhiều vòng N-heterocyclic và vòng phenyl trong các phối tử bis-carbene linh hoạt cũng như các hợp chất kim loại AgCl với sự có mặt của các ion Ag⁺ và Cl⁻. So sánh sự ức chế protein 6LU7 của các phức chất nghiên cứu so với hai loại thuốc được chọn cho thấy ribavirin và remdesivir là chất ức chế mạnh với các giá trị PBD6LU7 và DS là -16,6 và -16,9 kcal.mol⁻¹. Điều đáng lưu ý là ribavirina và remdesivir thể hiện giá trị năng lượng điểm docking rất mạnh.

Bảng 3.12. Kết quả mô phỏng docking phân tử với các giá trị năng lượng (kcal.mol⁻¹) tương tác quan trọng giữa các phức và hai protein (ACE2 và 6LU7): tương tác và khoảng cách (Å), liên kết tại chỗ, năng lượng, cation- π , liên kết π - π , tương tác ion, và tổng số liên kết hydro .

Liên kết	Phối tử	Protein	Tương tác	Khoảng cách	Năng lượng	Liên kết hydro
Ag-2C-ACE2	vòng 6 cạnh	C	Glu 208	π -H	3,67	-0,6
	vòng 6 cạnh	C	Val 209	π -H	4,34	-1,8
	vòng 6 cạnh	C	Asn 210	π -H	3,78	-0,9
	Cl	C	Lys 562	H-nhận	3,74	-1,8
						6

(Ag-2C)₂-ACE2	Cl	C	Asp 206	H-nhận	3,77	-2,1	
	Ag	O	Gly 205	kim loại	2,88	-1,3	
	Ag	O	Asp 206	kim loại	2,75	-2,2	
	Cl	O	Asp 206	ionic	3,38	-2,4	
	vòng 6 cạnh	N	Lys 562	π -cation	3,82	-1,3	
Ribavirin-ACE2	O	O	Asn 194	H-cho	2,89	-2,3	4
	O	O	Gln 101	H-cho	2,93	-1,5	
	N	O	Glu 208	H-cho	3,35	-1,9	
	vòng 5 cạnh	C	Gln 98	π -H	3,59	-0,6	
Remdesivir-ACE2	O	N	Asn 394	H-nhận	2,86	-2,4	6
	O	N	Arg 514	H-nhận	2,78	-1,7	
	O	N	Arg 514	H-nhận	3,46	-1,6	
	N	N	Asn 394	H-nhận	3,26	-0,9	
	vòng 5 cạnh	vòng 5 cạnh	His 401	π - π	3,95	-0,1	
	vòng 6 cạnh	vòng 5 cạnh	His 401	π - π	3,51	-0,3	
Ag-2C-6LU7	C	S	Met 165	H-cho	3,84	-0,8	3
	C	vòng 5 cạnh	His 41	π -H	3,91	-1,3	
	vòng 5 cạnh	N	Glu 166	π -H	4,22	-2,5	
(Ag-2C)₂-6LU7	Cl	S	Met 49	H-cho	3,34	0,1	4
	vòng 6 cạnh	N	Thr 26	π -H	4,68	-0,7	
	vòng 6 cạnh	N	Gly 143	π -H	4,51	-0,6	
	vòng 6 cạnh	C	Gln 189	π -H	4,25	-0,7	
Ribavirin-6LU7	O	O	Leu 141	H-cho	3,14	-0,7	
	N	O	Thr 26	H-cho	3,13	-1	
	O	N	His 163	H-nhận	3,1	-1,5	
	O	N	Glu 166	H-nhận	3,01	-1,0	6

		vòng 5					
	cạnh	C	Asn 142	π -H	3,95	-1,0	
		vòng 5					
	cạnh	N	Gly 143	π -H	3,28	-2,4	
	C	S	Cys 145	H-cho	4,09	-0,7	
	O	S	Cys 145	H-cho	3,22	-2,1	
	O	N	Thr 26	H-nhận	3,13	-2,8	
	O	N	Gly 143	H-nhận	3,34	-0,7	
	O	N	His 163	H-nhận	3,46	-0,7	
		vòng 5					
	cạnh	N	Glu 166	π -H	4,17	-3	
Remdesivir		vòng 6					
r-6LU7	cạnh	N	Glu 166	π -H	4,1	-3,1	7

Sự liên kết mạnh này là do ribavirin và remdesivir là các hợp chất linh hoạt bao gồm các nhóm OH và vòng thơm-nitơ, cũng hiển thị NH, -O-, O-heterocyclic, -NH₂, và N-heterocyclic trong đó các nhóm tương tác mạnh với các amino acid của 6LU7 của chính protease SARS-CoV-2: 1) Ribavirin-6LU7 thể hiện 6 tương tác van der Waals và 6 tương tác liên kết hydro của H-cho, H-nhận, và liên kết π -H, trong đó -O-, -N-, vòng nito-5 cạnh tạo ra tương tác với -O-, -N-, and -C- của amino acids Leu 141 (3,14 Å), Thr 26 (3,13 Å), His 163 (3,10 Å), Glu 166 (3,01 Å), Asn 142 (3,95 Å), Gly 143 (3,28 Å). 2) Remdesivir-6LU7 thể hiện 14 tương tác van der Waals và 7 tương tác liên kết hydro của H-cho, H-nhận và các liên kết π -H, trong đó -O-, -N-, năm nitơ và sáu cacbon tạo ra các tương tác với -S- and -N- của amino acids Cys 145 (4,09), Cys 145 (3,22 Å), Thr 26 (3,13 Å), Gly 143 (3,34 Å), 163 (3,46 Å), Glu 166 (4,17 Å), Glu 166 (4,10 Å).

Bảng 3.13 trình bày các thông số docking bao gồm DS_{trung bình} (kcal.mol⁻¹), độ phân cực (Å³) và tổng số liên kết hydro trong mỗi phức chất/thuốc được gắn với protein ACE2 và 6LU7. Các tham số này được tính toán bằng cách sử dụng hệ thống QSARIS với phương pháp Gasteiger-Marsili. Người ta thấy rằng khả năng ức chế ACE2 và 6LU7 của **Ag-2C**, (**Ag-2C**)₂, ribavirin và remdesivir thể hiện các giá trị DS trung bình lần lượt là -11,1, -14,2, -13,9 và -14,2 kcal.mol⁻¹. Do đó, (**Ag-2C**)₂,

ribavirin và remdesivir cho thấy tác dụng ức chế mạnh đối với các protein ACE2 và 6LU7 với các giá trị $DS_{\text{trung bình}}$ các giá trị gần như giữ nguyên $-13,9$ và $-14,2$ kcal.mol⁻¹. Bên cạnh đó, các giá trị phân cực của (**Ag-2C**)₂ và remdesivir cao hơn đáng kể ($71,3$ và $57,1$ Å³) so với các giá trị phân cực ở **Ag-2C** và thuốc ribavirin ($35,7$ và $21,1$ Å³). Nguyên nhân là vì chúng có thể tích và khối lượng phân tử lớn dẫn đến khả năng liên kết cao với các amino acids. Mặc dù **Ag-2C** và ribavirin có khối lượng phân tử và giá trị phân cực nhỏ hơn nhưng chúng cũng có liên kết site-site mạnh ở các tương tác liên kết hydro như tương tác liên kết hydro của (**Ag-2C**)₂ (10 liên kết hydro) và remdesivir (13 liên kết hydro).

Bảng 3.13. Các thông số docking phân tử bao gồm các giá trị năng lượng của điểm docking trung bình (DS_{alusive} , kcal.mol⁻¹), độ phân cực (Å³) và tổng số liên kết hydro của phức **Ag-2C** và phức (**Ag-2C**)₂, ribavirin và remdesivir gắn với protein ACE2 và protein 6LU7.

Hợp chất	$DS_{\text{trung bình}}$	Độ phân cực	Liên kết Hydro
Ag-2C	$-11,1$	$35,7$	6
(Ag-2C) ₂	$-14,2$	$71,3$	10
Ribavirin	$-13,9$	$21,1$	10
Remdesivir	$-14,2$	$57,1$	13

Từ đây, đưa ra kết luận cho hệ phức AgCl với tetrylene:

- Tính toán cấu trúc của phức **Ag-2C** và (**Ag-2C**)₂ cho thấy các phối tử NHC tạo góc liên kết $\alpha = 180^\circ$ với hợp chất AgCl và (AgCl)₂, trong khi các phối tử **NHX** (X là Si, Ge) tạo góc liên kết $\alpha < 180^\circ$ với AgCl và (AgCl)₂. Tính toán năng lượng phân ly liên kết cho thấy độ bền liên kết ClAg – NHX_{Ph} giảm từ **Ag-2C** đến **Ag-2Ge**. Tuy nhiên, năng lượng phân ly liên kết của Cl-Ag-bis-NHX_{Me} giảm theo thứ tự (**Ag-2Si**)₂ > (**Ag-2Ge**)₂ > (**Ag-2C**)₂. Phân tích MO và năng lượng MO của phức [NHX_{Ph}-AgCl] và [(NHX_{Ph})₂-(AgCl)₂] có sự đóng góp của liên kết σ và π vào độ bền của liên kết chính.

- Kết quả mô phỏng docking chỉ ra rằng các phức carbene được nghiên cứu (**Ag-2C** và (**Ag-2C**)₂) có tác dụng ức chế thụ thể chủ ACE2 và kháng protein 6LU7 của SARS-CoV-2. (**Ag-2C**)₂ có tác dụng ức chế mạnh hơn đối với cả protein ACE2 và 6LU7 so với **Ag-2C**. Phức (**Ag-2C**)₂, các thuốc ribavirin và remdesivir đã xem xét trên cả hai loại protein ACE2 và 6LU7 có xu hướng gần như giống nhau về tác dụng ức chế của hai loại protein (ACE2 và 6LU7). Và năng lượng docking của các phức carbene và thuốc tiềm năng cho protein ACE2 là từ -17,5 đến -14,1 kcal.mol⁻¹ và các năng lượng cho protein 6LU7 trong SARS-CoV-2 là từ -16,9 đến -14,1 kcal.mol⁻¹. Các giá trị độ lệch bình phương trung bình gốc luôn nhỏ hơn 2Å trong hệ phức. Cấu trúc của các loại thuốc tiềm năng có thể phù hợp với sự gắn kết tại chỗ của thụ thể chủ ACE2 và protease dựa trên tương tác liên kết hydro giữa các hợp chất được nghiên cứu và amino acids. Các kết quả cũng chỉ ra rằng khả năng ức chế của các thuốc tiềm năng đối với protein ACE2 và 6LU7 dựa trên mối tương quan giữa năng lượng điểm trung bình, tương tác hoạt động tại chỗ của các phức chất/protein-thuốc, tính phân cực của phức **Ag-2C**, (**Ag-2C**)₂ và thuốc.

- Dựa trên những kết quả này, các phức **Ag-2C** và (**Ag-2C**)₂ có thể được coi là những tác nhân tiềm năng với khả năng ức chế mạnh vào SARS-CoV-2. Hơn nữa, người ta cũng nhận ra rằng các phức carbene được đặc trưng bởi các tác động ức chế mạnh vào cả protein ACE2 và 6LU7. Tóm lại, các kết quả tính toán làm rõ mối tương quan giữa các cấu trúc và các hoạt động chống COVID-19 của các phức carbene. Điều này cũng mở ra một hướng nghiên cứu mới đối với các hệ phức trong cùng nhóm 14 với carbene là tetrylene, thêm vào đó hệ phức nhóm 13-diyl và ylidone cũng có nhiều điểm tương đồng về tính chất với hệ tetrylene cho thấy tiềm năng rất lớn trong dược liệu. Nghiên cứu trong luận án này giúp các nhà khoa học thực nghiệm định hướng bán tổng hợp hoặc tổng hợp của một số dẫn xuất tương tự trong tương lai.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. KẾT LUẬN CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

1.1. Cấu trúc hình học tối ưu

Cấu trúc hình học tối ưu của các phức trong luận án này có góc liên kết α thay đổi từ các hệ phức nhẹ hơn đến các phức nặng hơn. Cụ thể, các phức nhóm 13-diyl, tetrylene và ylidone liên kết với hợp chất kim loại chuyển tiếp có góc liên kết α nhọn dần theo chiều tăng dần M của nguyên tố nhóm chính nhóm 13 (Y là B đến Tl) và nhóm 14 (X là C đến Pb).

1.2. Năng lượng phân ly liên kết

Năng lượng phân ly liên kết có xu hướng giảm dần từ các hệ nhẹ hơn đến các hệ nặng hơn đối với phức của nhóm 13-diyl **M-XY**, phức tetrylene **Ag-2X**, phức ylidone mang điện **Al-1X**.

- Tuy nhiên, đối với hệ ylidone **M-XY**. Thứ tự năng lượng phân ly liên kết theo chiều: carbone < silylone < germylone < stannylone < plumbylone.

- Khi xét tương tác phân tán đối với các hệ cồng kênh nhận thấy năng lượng phân ly liên kết khi có xét tới tương tác phân tán cho thấy các phối tử **XY** và **1X** có ảnh hưởng đáng kể đến độ mạnh của liên kết chính X-kim loại trong phức **M-XY** và **Al-1X**.

- Đặc biệt có sự tương đồng khi so sánh năng lượng phân ly liên kết giữa hệ ylidone và tetrylene của Ni(CO)_2 , đều có xu hướng giảm từ hệ phức cacbon đến hệ phức chì.

1.3. Phân tích bản chất liên kết trong phức

Phân tích bản chất liên kết trong các phức nhóm 13 diyl và ylidone mang điện cho thấy chiều hướng khá tương tự nhau, chi tiết như sau:

- Phân tích liên kết M-Y của phức **M-Y** cho thấy các phối tử YCp^* trong các phức là liên kết σ -cho mạnh và các cặp NOCV cho thấy một phần đóng góp nhỏ của liên kết π ngược lại từ Fe(CO)_4 đến phối tử YCp^* .

- Đối với hệ ylidone **M-XY** đưa ra xu hướng độ bền liên kết M-X trong các phức xuất phát từ sự cho electron σ theo hướng $\text{M(CO)}_5 \leftarrow \text{X(YCp}^*)_2$ và lực hút tĩnh

điện. Điều này cũng bao gồm các tương tác orbital π yếu trong **M-XY** xuất phát từ việc cho liên kết π $(\text{CO})_5\text{M} \leftarrow \text{X}(\text{YCp}^*)_2$, hoặc cho π ngược lại $(\text{CO})_5\text{M} \rightarrow \text{X}(\text{YCp}^*)_2$.

- Cuối cùng, khi so sánh bản chất liên kết giữa hai phức ylidone và tetrylene chỉ ra rằng phối tử ylidone trong phức **Ni-XP** thể hiện cho liên kết σ mạnh $(\text{CO})_2\text{Ni} \leftarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$ và cho liên kết π ngược lại yếu $(\text{CO})_2\text{Ni} \rightarrow \text{X}(\text{PH}_3)_2$ và phối tử NHX_{Me} trong **Ni-2X** là chất cho liên kết σ mạnh và nhận π yếu. Kết quả cho thấy các phối tử ylidone trong **Ni-XP** có thể hoạt động theo kiểu tương tự với các phối tử tetrylene trong **Ni-2X**.

1.4. Ứng dụng của hệ phức carbene

Kết quả mô phỏng docking chỉ ra rằng các phức carbene được nghiên cứu (**Ag-2C** và **(Ag-2C)₂**) có tác dụng ức chế thụ thể chủ ACE2 và kháng protein 6LU7 của SARS-CoV-2. **(Ag-2C)₂** có tác dụng ức chế mạnh hơn đối với cả protein ACE2 và 6LU7 so với **Ag-2C**. Phức **(Ag-2C)₂**, các thuốc ribavirin và remdesivir đã xem xét trên cả hai loại protein ACE2 và 6LU7 có xu hướng gần như giống nhau về tác dụng ức chế của hai loại protein (ACE2 và 6LU7). Các kết quả trong luận án này chủ yếu xác nhận phức carbene **Ag-2C** và **(Ag-2C)₂** là các phức tiềm năng đóng vai trò là nguồn dữ liệu tham khảo để nghiên cứu thêm về phát triển các tác nhân mới ức chế thụ thể chủ ACE2 và protease của SARS-CoV-2 (6LU7).

Tổng quát lại kết quả của luận án đưa ra kết quả cấu trúc và bản chất các liên kết hóa học của các hệ phức chứa các phối tử nhóm 13 diyl, nhóm 14- ylidone, nhóm 14-tetrylene gồm **YCp***, **XY**, **1X**, **NHX**. Đồng thời, đề xuất cơ chế hình thành cấu trúc và tính chất của các hệ phức nghiên cứu, cơ chế này quyết định sự thay đổi về tính chất hóa học của phối tử và hệ phức khi thay đổi kim loại chuyển tiếp, cụ thể đối với hệ ylidone khi thay đổi hợp chất liên kết đã cho thấy tiềm năng như hệ phức tetrylene, là phức có rất nhiều ứng dụng trong xúc tác cũng như trong y học. Do đó, chúng tôi hi vọng kết quả luận án này sẽ là khởi đầu cho việc mở rộng ứng dụng của hệ tetrylene và ylidone trong tương lai gần.

2. KIẾN NGHỊ

1. Các kết quả tính toán của hệ phức nhóm 13 diyl và nhóm 14 ylidone khá đầy đủ và chi tiết. Tuy nhiên các ứng dụng và nghiên cứu thực nghiệm của hệ phức này vẫn chưa phổ biến. Hy vọng trong thời gian tới sẽ có sự kết hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm đạt được nhiều kết quả thú vị.
2. Mong muốn sẽ mở rộng hơn nữa tập cơ sở dữ liệu lý thuyết về phối tử nhóm 13 diyl và nhóm 14 ylidone với nhiều hợp chất khác nhau, từ đó tập cơ sở dữ liệu lý thuyết về phối tử này sẽ ngày càng đầy đủ hơn, góp phần định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai.
3. Cần có nghiên cứu rộng hơn về khả năng kháng SARS-CoV-2 của toàn phức tetraylene và các hệ phức có tính chất khá tương tự như phức nhóm 13 diyl và ylidone, để mở rộng hơn những dữ liệu cơ sở lý thuyết góp phần cho các nhà khoa học thực nghiệm điều chế thuốc đặc trị SARS-CoV-2 trong tương lai gần

CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

I. Các công trình đăng trên tạp chí quốc tế

1. **Huynh Thi Phuong Loan**, Thanh Q. Bui, Tran Thi Ai My, Nguyen Thi Thanh Hai, Duong Tuan Quang, Pham Van Tat, Dang Tan Hiep, Nguyen Tien Trung, Phan Tu Quy, Nguyen Thi Ai Nhung, In-Depth Investigation of a Donor–Acceptor Interaction on the Heavy-Group-14@Group-13-Diyls in Transition-Metal Tetrylone Complexes: Structure, Bonding, and Property, ACS Omega (SCI, Q1, IF: 2.87), **2020**, 5, 21271–21287. DOI: 10.1021/acsomega.0c03237
2. Thanh Q. Bui, **Huynh Thi Phuong Loan***, Tran Thi Ai My, Duong Tuan Quang, Bui Thi Phuong Thuy, Vo Duy Nhan, Phan Tu Quy, Pham Van Tat, Duy Quang Dao, Nguyen Tien Trung, Lam K. Huynh, Nguyen Thi Ai Nhung, A density functional theory study on silver and bis-silver complexes with lighter tetrylene: are silver and bis-silver carbenes candidates for SARS-CoV-2 inhibition? Insight from molecular docking simulation, RSC Advance (SCI, Q1, IF: 3.119), **2020**, 10, 30961-30974. DOI: 10.1039/d0ra05159d
3. Nguyen Thi Ai Nhung, **Huynh Thi Phuong Loan**, Phung Tan Son, Hoang Van Duc, Duong Tuan Quang, Pham Van Tat, Dang Tan Hiep, Theoretical Assessment of Donor-Acceptor Complexes $[X(PPh_3)_2 \rightarrow AlH_2]^+$ ($X = C - Pb$): Structures and Bonding, Theoretical Chemistry Accounts (SCI, Q3, IF: 1.405), **2019**, 138:67. DOI: 10.1007/s00214-019-2456-8
4. **Huynh Thi Phuong Loan**, Hoang Van Duc, Duong Tuan Quang, Pham Van Tat, Dang Tan Hiep, Nguyen Thi Ai Nhung, Theoretically predicted Divalent Silicon(0) compounds: Structures and Chemical Bonding of Silylone in Molybdenum Pentacarbonyl Complexes $[Mo(CO)_5-Si(XCp^*)_2]$ ($X = B - Tl$). Computational and Theoretical Chemistry (SCI, Q3, IF: 1.430), **2018**, 1131, 13-24. DOI: 10.1016/j.comptc.2018.03.021
5. Nguyen Thi Ai Nhung, Tran Duc Sy, **Huynh Thi Phuong Loan**, Le Thi Hoa, Duong Tuan Quang, Nguyen Tien Trung, Vo Thanh Cong, Pham Van Tat, Dang Tan Hiep. Can tetrylone act in a similar fashion to tetrylene in $Ni(CO)_2$ complexes? a theoretical study based on a comparison using DFT calculations.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, (SCI, Q3, IF: 1.24), **2017**, 643, 826-838. DOI: 10.1002/zaac.201700093

6. Nguyen Thi Ai Nhung, **Huynh Thi Phuong Loan**, Duong Tuan Quang, Tran Duc Sy, Dang Tan Hiep. Bonding Situation of Bis-gold Chloride Complexes with N-heterocyclic Carbene-Analogues $[(AuCl)_2-NHE_{Me}](E = C-Pb)$ based on DFT Calculations. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, (SCI, Q3, IF: 2.030), 2017, 231, 1467-1487. DOI: 10.1515/zpch-2016-0786
7. Nguyen Thi Ai Nhung, **Huynh Thi Phuong Loan**, Tran Thai Hoa, Pham Van Tat, Duong Tuan Quang, Dang Tan Hiep. Structures and Bonding Situation of Iron Complexes of Group-13 Half-Sandwich ECp^* ($E = B$ to Tl) Based on DFT Calculations. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (SCI, Q3, IF: 1.24), **2016**, 642, 8 609-617. DOI: 10.1002/zaac.201600104

II. Các công trình đăng trên tạp chí quốc gia uy tín

8. **Huynh Thi Phuong Loan**, Nguyen Thi Thuy Duong, Hoang Van Duc, Duong Tuan Quang, Pham Van Tat, Dang Tan Hiep, Nguyen Thi Ai Nhung, Carbene complexes with Molybdenum pentacarbonyl and Group 13 diyl $Mo(CO)_5-C(XCp^*)_2$ ($X = B - Tl$): Structure and nature of chemical bonding. *Vietnam Journal of Chemistry*, **2018**, 56 (6E2), 274-280.
9. **Huynh Thi Phuong Loan**, Hoang Van Duc, Nguyen Thi Ai Nhung, A theoretical study of structure, bonding and property of platinum (II)-8-hydroxyquinolines complexes with carbene and heavier homologues, *Hue University Journal of Science: Natural Science*, **2020**, 129 (1B).
10. **Huỳnh Thị Phương Loan**, Hoàng Văn Đức, Nguyễn Thị Ái Nhung, Nghiên cứu cấu trúc và liên kết của phức mono-gold-chloride với phối tử carbene, silylene, và germylene, *Tạp chí khoa học và công nghệ, Trường Đại học Khoa học, ĐH Huế*, **2020**, 16, 1-12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Abernethy C. D., Codd G. M., Spicer M. D., Taylor M. K. (2003), A highly stable N-heterocyclic carbene complex of trichloro-oxo-vanadium (V) displaying novel Cl–Ccarbene bonding interactions, *Journal of the American Chemical Society*. 125 (5), pp. 1128-1129.
- [2] Adamo C., Barone V. (1998), Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The m PW and m PW1PW models, *The Journal of Chemical Physics*. 108 (2), pp. 664-675.
- [3] Adamo C., Barone V. (2002), Physically motivated density functionals with improved performances: The modified Perdew–Burke–Ernzerhof model, *The Journal of Chemical Physics*. 116 (14), pp. 5933-5940.
- [4] Ahlrichs R., Bär M., Häser M., Horn H., Kölmel C. (1989), Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chemical Physics Letters*. 162 (3), pp. 165-169.
- [5] Al-Allaf T. A., Ayoub M. T., Rashan L. J. (1990), Synthesis and characterization of novel biologically active platinum (II) and palladium (II) complexes of some β -carboline alkaloids, *Journal of inorganic biochemistry*. 38 (1), pp. 47-56.
- [6] Amirian E. S., Levy J. K. (2020), Current knowledge about the antivirals remdesivir (GS-5734) and GS-441524 as therapeutic options for coronaviruses, *One Health*, pp. 100128.
- [7] Arduengo III A. J., Dias H. R., Calabrese J. C. , Davidson F. (1992), A stable carbene-alane adduct, *Journal of the American Chemical Society*. 114 (24), pp. 9724-9725.
- [8] Arduengo III A. J., Dias H. R., Calabrese J. C., Davidson F. (1993), Homoleptic carbene-silver (I) and carbene-copper (I) complexes, *Organometallics*. 12 (9), pp. 3405-3409.
- [9] Avataneo V., de Nicolò A., Cusato J., Antonucci M., Manca A. et al. (2020), Development and validation of a UHPLC-MS/MS method for quantification

of the prodrug remdesivir and its metabolite GS-441524: a tool for clinical pharmacokinetics of SARS-CoV-2/COVID-19 and Ebola virus disease, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*.

- [10] Babu T. M. C., Rajesh S. S., Bhaskar B. V., Devi S., Rammohan A. et al. (2017), Molecular docking, molecular dynamics simulation, biological evaluation and 2D QSAR analysis of flavonoids from *Syzygium alternifolium* as potent anti-*Helicobacter pylori* agents, *RSC advances*. 7 (30), pp. 18277-18292.
- [11] Beck R. , Johnson S. A. (2012), Structural similarities in dinuclear, tetranuclear, and pentanuclear nickel silyl and silylene complexes obtained via Si–H and Si–C activation, *Organometallics*. 31 (9), pp. 3599-3609.
- [12] Becke A. D. (1986), Density functional calculations of molecular bond energies, *The Journal of Chemical Physics*. 84 (8), pp. 4524-4529.
- [13] Becke A. D. (1988), Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model, *The Journal of Chemical Physics*. 88 (2), pp. 1053-1062.
- [14] Becke A. D. (1988), Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review A*. 38 (6), pp. 3098.
- [15] Becke A. D. (1996), Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing, *The Journal of Chemical Physics*. 104 (3), pp. 1040-1046.
- [16] Binkley J. S., Pople J. A. , Hehre W. J. (1980), Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements, *Journal of the American Chemical Society*. 102 (3), pp. 939-947.
- [17] Boehme C. , Frenking G. (1998), N-Heterocyclic Carbene, Silylene, and Germylene Complexes of MCl (M= Cu, Ag, Au). A Theoretical Study1, *Organometallics*. 17 (26), pp. 5801-5809.
- [18] Boehme C. , Frenking G. (1999), The Nature of the Gallium–Iron Bond in [Ar* GaFe (CO)₄], *Chemistry–A European Journal*. 5 (7), pp. 2184-2190.

- [19] Boehme C., Uddin J. , Frenking G. (2000), Chemical bonding in mononuclear transition metal complexes with Group 13 diyl ligands ER (E= B-Tl): Part X: Theoretical studies of inorganic compounds, *Coordination chemistry reviews*. 197 (1), pp. 249-276.
- [20] Boesveld W. M., Gehrhus B., Hitchcock P. B., Lappert M. F. , von Ragué Schleyer P. (1999), A crystalline carbene–silylene adduct 1, 2-C₆H₄ [N(R)]₂ C-Si [N(R)]₂ C₆H₄-1,2 (R= CH₂But); synthesis, structure and bonding in model compounds, *Chemical Communications*(8), pp. 755-756.
- [21] Bouziane A., Carboni B., Bruneau C., Carreaux F. , Renaud J.-L. (2008), Pentamethylcyclopentadienyl ruthenium: an efficient catalyst for the redox isomerization of functionalized allylic alcohols into carbonyl compounds, *Tetrahedron*. 64 (51), pp. 11745-11750.
- [22] Boyle P. , Ferlay J. (2005), Cancer incidence and mortality in Europe, 2004, *Annals of oncology*. 16 (3), pp. 481-488.
- [23] Braunschweig H., Kollann C. , Englert U. (1998), Synthesis and structure of the first terminal borylene complexes, *Angewandte Chemie International Edition*. 37 (22), pp. 3179-3180.
- [24] Celik M. A., Frenking G., Neumüller B. , Petz W. (2013), Exploiting the Twofold Donor Ability of Carbodiphosphoranes: Theoretical Studies of [(PPh₃)₂C→EH₂]_q (E_q= Be, B⁺, C²⁺, N³⁺, O⁴⁺) and Synthesis of the Dication [(Ph₃P)₂C-CH₂]²⁺, *ChemPlusChem*. 78 (9), pp. 1024-1032.
- [25] Celik M. A., Sure R., Klein S., Kinjo R., Bertrand G. et al. (2012), Borylene complexes (BH)L₂ and nitrogen cation complexes (N⁺)L₂: isoelectronic homologues of carbones CL₂, *Chemistry–A European Journal*. 18 (18), pp. 5676-5692.
- [26] Choy K.-T., Wong A. Y.-L., Kaewpreedee P., Sia S.-F., Chen D. et al. (2020), Remdesivir, lopinavir, emetine, and homoharringtonine inhibit SARS-CoV-2 replication in vitro, *Antiviral research*, pp. 104786.

- [27] Chu T., Belding L., van der Est A., Dudding T., Korobkov I. et al. (2014), A Coordination Compound of GeO Stabilized by a Diiminopyridine Ligand, *Angewandte Chemie International Edition*. 53 (10), pp. 2711-2715.
- [28] Clarke M. J. , Taube H. (1975), Nitrogen-bound and carbon-bound xanthine complexes of ruthenium ammines, *Journal of the American Chemical Society*. 97 (6), pp. 1397-1403.
- [29] Corberan R., Marrot S., Dellus N., Merceron-Saffon N., Kato T. et al. (2009), First Cyclic Carbodiphosphoranes of Copper (I) and Gold (I) and Their Application in the Catalytic Cleavage of X– H Bonds (X= N and O), *Organometallics*. 28 (1), pp. 326-330.
- [30] *Coronavirus disease (COVID-19) pandemic*, <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019>.
- [31] Coutard B., Valle C., de Lamballerie X., Canard B., Seidah N. et al. (2020), The spike glycoprotein of the new coronavirus 2019-nCoV contains a furin-like cleavage site absent in CoV of the same clade, *Antiviral research*. 176, pp. 104742.
- [32] Cowley A. H., Lomelí V. , Voigt A. (1998), Synthesis and characterization of a terminal borylene (boranediyl) complex, *Journal of the American Chemical Society*. 120 (25), pp. 6401-6402.
- [33] Cramer C. J. (2013), *Essentials of computational chemistry: theories and models*, John Wiley & Sons.
- [34] Davidon W. C. (1991), Variable metric method for minimization, *SIAM Journal on Optimization*. 1 (1), pp. 1-17.
- [35] Davies A. G. , Lusztyk J. (1981), Photolysis of the carbon–hydrogen bond in pentamethylcyclopentadiene. Properties of the pentamethylcyclopentadienyl radical, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2(4), pp. 692-696.
- [36] de Frémont P., Scott N. M., Stevens E. D. , Nolan S. P. (2005), Synthesis and structural characterization of N-heterocyclic carbene gold (I) complexes, *Organometallics*. 24 (10), pp. 2411-2418.

- [37] de Wit E., Feldmann F., Cronin J., Jordan R., Okumura A. et al. (2020), Prophylactic and therapeutic remdesivir (GS-5734) treatment in the rhesus macaque model of MERS-CoV infection, *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 117 (12), pp. 6771-6776.
- [38] deB. D. B. (1970), *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 31, Washington, DC, U.S.
- [39] Desclaux J. , Kim Y.-K. (1975), Relativistic effects in outer shells of heavy atoms, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*. 8 (8), pp. 1177.
- [40] Díez-González S. , Nolan S. P. (2007), Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: a quest for understanding, *Coordination chemistry reviews*. 251 (5-6), pp. 874-883.
- [41] Dobrovetsky R. , Stephan D. W. (2013), Catalytic reduction of CO₂ to CO by using zinc (ii) and in situ generated carbodiphosphoranes, *Angewandte Chemie*. 125 (9), pp. 2576-2579.
- [42] Dohmeier C., Robl C., Tacke M. , Schnöckel H. (1991), The Tetrameric Aluminum (I) Compound [$\{\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\}_4$], *Angewandte Chemie International Edition in English*. 30 (5), pp. 564-565.
- [43] Eloy L., Jarrousse A. S., Teyssot M. L., Gautier A., Morel L. et al. (2012), Anticancer activity of silver–N-heterocyclic carbene complexes: Caspase-independent induction of apoptosis via mitochondrial apoptosis-inducing factor (AIF), *ChemMedChem*. 7 (5), pp. 805-814.
- [44] Esterhuysen C. , Frenking G. (2004), The nature of the chemical bond revisited. An energy partitioning analysis of diatomic molecules E₂ (E= N–Bi, F–I), CO and BF, *Theoretical Chemistry Accounts*. 111 (2-6), pp. 381-389.
- [45] Fehr A. R. , Perlman S. (2015), "Coronaviruses: an overview of their replication and pathogenesis", *Coronaviruses*, Springer, pp. 1-23.
- [46] Ferreira L. G., Dos Santos R. N., Oliva G. , Andricopulo A. D. (2015), Molecular docking and structure-based drug design strategies, *Molecules*. 20 (7), pp. 13384-13421.

- [47] Fischer R. A., Weiß D., Winter M., Müller I., Kaesz H. D. et al. (2004), The reaction of the group-13 alkyls ER_3 ($E = Al, Ga, In$; $R = CH_2t-Bu, CH_2SiMe_3$) with the platinum-complex $[(dcpe) Pt (H)(CH_2t-Bu)]$, *Journal of Organometallic Chemistry*. 689 (24), pp. 4611-4623.
- [48] Flock J., Suljanovic A., Torvisco A., Schoefberger W., Gerke B. et al. (2013), The role of 2, 6-diaminopyridine ligands in the isolation of an unprecedented, low-valent tin complex, *Chemistry—A European Journal*. 19 (46), pp. 15504-15517.
- [49] Fock V. (1930), Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*. 61 (1-2), pp. 126-148.
- [50] Frenking G., Hermann M., Andrada D. M. , Holzmann N. (2016), Donor–acceptor bonding in novel low-coordinated compounds of boron and group-14 atoms C–Sn, *Chemical Society Reviews*. 45 (4), pp. 1129-1144.
- [51] Frenking G., Tonner R. (2011), Carbodicarbenes—divalent carbon (0) compounds exhibiting carbon–carbon donor–acceptor bonds, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 1 (6), pp. 869-878.
- [52] Frenking G., Tonner R., Klein S., Takagi N., Shimizu T. et al. (2014), New bonding modes of carbon and heavier group 14 atoms Si–Pb, *Chemical Society Reviews*. 43 (14), pp. 5106-5139.
- [53] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A. et al. (2009), Gaussian 09, Wallingford CT., Gaussian Inc.
- [54] Frison G. , Sevin A. (2002), Theoretical study of the bonding between aminocarbene and main group elements, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*(10), pp. 1692-1697.
- [55] Fröhlich N., Pidun U., Stahl M. , Frenking G. (1997), Carbenes as Pure Donor Ligands: Theoretical Study of Beryllium– Carbene Complexes1, *Organometallics*. 16 (3), pp. 442-448.

- [56] Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. (1952), A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons, *The Journal of Chemical Physics*. 20 (4), pp. 722-725.
- [57] Garrison J. C., Youngs W. J. (2005), Ag (I) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, structure, and application, *Chemical reviews*. 105 (11), pp. 3978-4008.
- [58] Gilbert B. E., Knight V. (1986), Biochemistry and clinical applications of ribavirin, *Antimicrobial agents and chemotherapy*. 30 (2), pp. 201.
- [59] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. (2010), A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics*. 132 (15), pp. 154104.
- [60] Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. (2011), Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *Journal of computational chemistry*. 32 (7), pp. 1456-1465.
- [61] Guha A. K., Phukan A. K. (2012), Do Carbenes Have a “Hidden” Carbon (0) Character? Revisiting the Electronic Structure of 2, 2'-Bipyridyl Carbene, *Chemistry–A European Journal*. 18 (14), pp. 4419-4425.
- [62] Haaland A., Martinsen K.-G., Shlykov S. A., Volden H. V., Dohmeier C. et al. (1995), Molecular structure of monomeric (pentamethylcyclopentadienyl) aluminum (I) by gas-phase electron diffraction, *Organometallics*. 14 (6), pp. 3116-3119.
- [63] Haque R. A., Budagumpi S., Zulikha H. Z., Hasanudin N., Ahamed M. B. K. et al. (2014), Silver (I)-N-heterocyclic carbene complexes of nitrile-functionalized imidazol-2-ylidene ligands as anticancer agents, *Inorganic Chemistry Communications*. 44, pp. 128-133.
- [64] Hardy G. E., Zink J. I., Kaska W., Baldwin J. (1978), Structure and triboluminescence of polymorphs of hexaphenylcarbodiphosphorane, *Journal of the American Chemical Society*. 100 (25), pp. 8001-8002.

- [65] Hartree D. R. (1928), The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, pp. 111-132.
- [66] Hartshorn R. M., Hellwich K.-H., Yerin A., Damhus T. , Hutton A. T. (2015), Brief guide to the nomenclature of inorganic chemistry, *Pure and Applied Chemistry*. 87 (9-10), pp. 1039-1049.
- [67] Hehre W. J., Stewart R. F., Pople J. A. (1969), self-consistent molecular-orbital methods. i. use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals, *The Journal of Chemical Physics*. 51 (6), pp. 2657-2664.
- [68] Herrmann W. A., Denk M., Behm J., Scherer W., Klingan F. R. et al. (1992), Stable cyclic germanediyls (“cyclogermynes”): Synthesis, structure, metal complexes, and thermolyses, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 31 (11), pp. 1485-1488.
- [69] Herrmann W. A., Gerstberger G. , Spiegler M. (1997), Nickel (II) complexes of N-heterocyclic carbenes, *Organometallics*. 16 (10), pp. 2209-2212.
- [70] Herrmann W. A., Runte O., Artus G. (1995), Synthesis and structure of an ionic beryllium-“carbene” complex, *Journal of Organometallic Chemistry*. 501 (1-2), pp. C1-C4.
- [71] Hoffmann M., Kleine-Weber H., Schroeder S., Krüger N., Herrler T. et al. (2020), SARS-CoV-2 cell entry depends on ACE2 and TMPRSS2 and is blocked by a clinically proven protease inhibitor, *Cell*. 181 (2), pp. 271-280.e278.
- [72] Holtje H.-D., Folkers G., Luzar A. (1998), Molecular Modeling, Basic Principles and Applications, American Institute of Physics.
- [73] Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F. (2014), An overview of N-heterocyclic carbenes, *Nature*. 510 (7506), pp. 485-496.
- [74] Hu X., Castro-Rodriguez I., Olsen K., Meyer K. (2004), Group 11 metal complexes of N-heterocyclic carbene ligands: nature of the metal carbene bond, *Organometallics*. 23 (4), pp. 755-764.

- [75] Ishio M., Terashima T., Ouchi M., Sawamoto M. (2010), Carbonyl–phosphine heteroligation for pentamethylcyclopentadienyl (Cp*)– Iron complexes: Highly active and versatile catalysts for living radical polymerization, *Macromolecules*. 43 (2), pp. 920-926.
- [76] Jordan R., Hogg A., Warren T., De Wit E., Sheahan T. et al. (2017), Broad-spectrum Investigational Agent GS-5734 for the Treatment of Ebola, MERS Coronavirus and Other Pathogenic Viral Infections with High Outbreak Potential.
- [77] Jutzi P., Burford N. (1999), Structurally diverse π -cyclopentadienyl complexes of the main group elements, *Chemical reviews*. 99 (4), pp. 969-990.
- [78] Jutzi P., Neumann B., Reumann G., Stammer H.-G. (1998), Pentamethylcyclopentadienylgallium (Cp*Ga): Alternative synthesis and application as a terminal and bridging ligand in the chemistry of chromium, iron, cobalt, and nickel, *Organometallics*. 17 (7), pp. 1305-1314.
- [79] Jutzi P., Neumann B., Schebaum L. O., Stammer A., Stammer H.-G. (1999), Steric demand of the Cp* Ga ligand: synthesis and structure of Ni (Cp* Ga) 4 and of cis-M (Cp* Ga)₂(CO)₄ (M= Cr, Mo), *Organometallics*. 18 (21), pp. 4462-4464.
- [80] Jutzi P., Neumann B., Schebaum L. O., Stammer A., Stammer H.-G. (2000), Unexpected Reactivity of Cp* Ga toward Fe– Cl Bonds: Synthesis and Structure of Cp*(Cp* Ga)₂FeGaCl₂⊙ THF and of Cp*(CO)₂FeGa (η^2 -Cp*) Cl, *Organometallics*. 19 (7), pp. 1445-1447.
- [81] Jutzi P., Reumann G. (2000), Cp* Chemistry of main-group elements, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(14), pp. 2237-2244.
- [82] Kaska W. C., Mitchell D. K., Reichelderfer R. (1973), Transition metal complexes of hexaphenylcarbodiphosphorane, *Journal of Organometallic Chemistry*. 47 (2), pp. 391-402.
- [83] Klein S., Frenking G. (2010), Carbodiylides C (ECp*)₂ (E= B–Tl): another class of theoretically predicted divalent carbon (0) compounds, *Angewandte Chemie International Edition*. 49 (39), pp. 7106-7110.

- [84] Ko W.-C., Rolain J.-M., Lee N.-Y., Chen P.-L., Huang C.-T. et al. (2020), Arguments in favour of remdesivir for treating SARS-CoV-2 infections, *International Journal of Antimicrobial Agents*.
- [85] Kuwabara T., Nakada M., Hamada J., Guo J. D., Nagase S. et al. (2016), (η^4 -Butadiene) Sn (0) Complexes: A New Approach for Zero-Valent p-Block Elements Utilizing a Butadiene as a 4π -Electron Donor, *Journal of the American Chemical Society*. 138 (35), pp. 11378-11382.
- [86] Lee C., Yang W. , Parr R. G. (1988), Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B*. 37 (2), pp. 785.
- [87] Lewars E. (2003), Computational chemistry, *Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*, pp. 318.
- [88] Li F. (2016), Structure, function, and evolution of coronavirus spike proteins, *Annual review of virology*. 3, pp. 237-261.
- [89] Li X.-W., Su J., Robinson G. H. (1996), Syntheses and molecular structure of organo-group 13 metal carbene complexes, *Chemical Communications*(23), pp. 2683-2684.
- [90] Liu C., Zhou Q., Li Y., Garner L. V., Watkins S. P. et al. (2020), Research and development on therapeutic agents and vaccines for COVID-19 and related human coronavirus diseases, *ACS Central Science*. 6 (3), pp. 315–331.
- [91] Löwdin P.-O. (1955), Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects, *Physical review*. 97 (6), pp. 1509.
- [92] Löwdin P.-O. (1970), "On the nonorthogonality problem", *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, pp. 185-199.
- [93] Löwdin P. O. (1950), On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals, *The Journal of Chemical Physics*. 18 (3), pp. 365-375.
- [94] Macdonald C. L., Cowley A. H. (1999), A Theoretical Study of Free and Fe (CO) 4-Complexed Borylenes (Borandiyls) and Heavier Congeners: The

- Nature of the Iron– Group 13 Element Bonding, *Journal of the American Chemical Society*. 121 (51), pp. 12113-12126.
- [95] Majhi P. K., Sasamori T. (2018), Tetrylones: An Intriguing Class of Monoatomic Zero-valent Group 14 Compounds, *Chemistry–A European Journal*. 24 (38), pp. 9441-9455.
- [96] Medvetz D. A., Hindi K. M., Panzner M. J., Ditto A. J., Yun Y. H. et al. (2008), Anticancer activity of Ag (I) N-heterocyclic carbene complexes derived from 4, 5-dichloro-1H-imidazole, *Metal-based drugs*. 2008.
- [97] Melaiye A., Simons R. S., Milsted A., Pingitore F., Wesdemiotis C. et al. (2004), Formation of water-soluble pincer silver (I)– carbene complexes: a novel antimicrobial agent, *Journal of medicinal chemistry*. 47 (4), pp. 973-977.
- [98] Meng X.-Y., Zhang H.-X., Mezei M. , Cui M. (2011), Molecular docking: a powerful approach for structure-based drug discovery, *Current computer-aided drug design*. 7 (2), pp. 146-157.
- [99] Metz B., Stoll H., Dolg M. (2000), Small-core multiconfiguration-Dirac–Hartree–Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO, *The Journal of Chemical Physics*. 113 (7), pp. 2563-2569.
- [100] Misra S., Nath M., Hadda V., Vibha D. (2020), Effect of various treatment modalities on the novel coronavirus (nCOV-2019) infection in humans: a systematic review & meta-analysis, *medRxiv*.
- [101] Mitoraj M. , Michalak A. (2008), Applications of natural orbitals for chemical valence in a description of bonding in conjugated molecules, *Journal of molecular modeling*. 14 (8), pp. 681-687.
- [102] Mitoraj M. P., Michalak A., Ziegler T. (2009), A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 5 (4), pp. 962-975.

- [103] Mondal K. C., Roesky H. W., Schwarzer M. C., Frenking G., Niepötter B. et al. (2013), A stable singlet biradicaloid siladibene:(L:) 2Si , *Angewandte Chemie International Edition*. 52 (10), pp. 2963-2967.
- [104] Morokuma K. (1971), Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ hydrogen bond in $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{CO}\cdots 2\text{H}_2\text{O}$, *The Journal of Chemical Physics*. 55 (3), pp. 1236-1244.
- [105] My T. T. A., Loan H. T. P., Hai N. T. T., Hieu L. T., Hoa T. T. et al. (2020), Evaluation of the Inhibitory Activities of COVID-19 of Melaleuca cajuputi Oil Using Docking Simulation, *ChemistrySelect*. 5 (21), pp. 6312-6320.
- [106] Nakai H., Tang Y., Gantzel P., Meyer K. (2003), A new entry to N-heterocyclic carbene chemistry: synthesis and characterisation of a triscarbene complex of thallium (I), *Chemical Communications*(1), pp. 24-25.
- [107] Narsinghani T., Sharma M. C., Bhargav S. (2013), Synthesis, docking studies and antioxidant activity of some chalcone and aurone derivatives, *Medicinal Chemistry Research*. 22 (9), pp. 4059-4068.
- [108] Nemcsok D., Wichmann K., Frenking G. (2004), The significance of π interactions in group 11 complexes with N-heterocyclic carbenes, *Organometallics*. 23 (15), pp. 3640-3646.
- [109] Ngo T.-D., Tran T.-D., Le M.-T., Thai K.-M. (2016), Computational predictive models for P-glycoprotein inhibition of in-house chalcone derivatives and drug-bank compounds, *Molecular diversity*. 20 (4), pp. 945-961.
- [110] Nguyen T. A. N., Frenking G. (2012), Transition-Metal Complexes of Tetrylones $[(\text{CO})_5\text{W}-\text{E}(\text{PPh}_3)_2]$ and Tetrylenes $[(\text{CO})_5\text{W}-\text{NHE}](\text{E}=\text{C}-\text{Pb})$: A Theoretical Study, *Chemistry—A European Journal*. 18 (40), pp. 12733-12748.
- [111] Nguyen T. A. N., Frenking G. (2013), Structure and bonding of tetrylone complexes $[(\text{CO})_4\text{W}\{\text{E}(\text{PPh}_3)_2\}](\text{E}=\text{C}-\text{Pb})$, *Molecular Physics*. 111 (16-17), pp. 2640-2646.
- [112] Nguyen T. A. N., Huynh T. P. L. (2014), Quantum chemical investigation for structures and bonding analysis of molybdenum tetracarbonyl complexes with

- N-heterocyclic carbene and analogues: helpful information for plant biology research, *Journal of Vietnamese Environment*. 6 (2), pp. 142-148.
- [113] Nguyen T. A. N., Huynh T. P. L., Duong T. Q., Tran D. S. , Pham V. T. (2014), Comparison of density functional theory calculations for energy and structural differences between ligands $E(PH_3)_2$ and NHE_{Me} of tungsten pentacarbonyl complexes ($E = C, Si, Ge, Sn, Pb$), *Vietnam Journal of Chemistry*. 52 (5), pp. 602-609.
- [114] Nguyen T. A. N., Huynh T. P. L., Tran T. H., Pham V. T., Duong T. Q. et al. (2016), Structures and Bonding Situation of Iron Complexes of Group-13 Half-Sandwich $ECp^*(E = B \text{ to } Tl)$ Based on DFT Calculations, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 642 (8), pp. 609-617.
- [115] Özdemir İ., Özcan E. Ö., Günal S. , Gürbüz N. (2010), Synthesis and antimicrobial activity of novel Ag-N-hetero-cyclic carbene complexes, *Molecules*. 15 (4), pp. 2499-2508.
- [116] Paetzold P. I. , Grundke H. (1973), Umlagerungen in der Organobor-Chemie, *Synthesis*. 1973 (11), pp. 635-660.
- [117] Patil S., Claffey J., Deally A., Hogan M., Gleeson B. et al. (2010), Synthesis, cytotoxicity and antibacterial studies of p-methoxybenzyl-substituted and benzyl-substituted N-heterocyclic carbene–silver complexes, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010 (7), pp. 1020-1031.
- [118] Patil S., Deally A., Gleeson B., Hackenberg F., Müller-Bunz H. et al. (2011), Synthesis, cytotoxicity and antibacterial studies of novel symmetrically and non-symmetrically p-nitrobenzyl-substituted N-heterocyclic carbene–silver (I) acetate complexes, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 637 (3-4), pp. 386-396.
- [119] Perdew J. P. (1986), Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Physical review B*. 33 (12), pp. 8822.
- [120] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. (1996), Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*. 77 (18), pp. 3865.

- [121] Perdew J. P., Yue W. (1986), Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Physical review B*. 33 (12), pp. 8800.
- [122] Perdew J. P., Zunger A. (1981), Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical review B*. 23 (10), pp. 5048.
- [123] Petz W., Frenking G. (2010), "Carbodiphosphanes and related ligands", *Transition Metal Complexes of Neutral eta1-Carbon Ligands*, Springer, pp. 49-92.
- [124] Petz W., Weller F., Uddin J., Frenking G. (1999), Reaction of Carbodiphosphorane $\text{Ph}_3\text{P-C-PPh}_3$ with Ni(CO)_4 . Experimental and Theoretical Study of the Structures and Properties of $(\text{CO})_3\text{NiC(PPh}_3)_2$ and $(\text{CO})_2\text{NiC(PPh}_3)_2$, *Organometallics*. 18 (4), pp. 619-626.
- [125] Phillips J. C., Kleinman L. (1959), New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Physical review*. 116 (2), pp. 287.
- [126] Porter D. P., Weidner J. M., Gomba L., Bannister R., Blair C. et al. (2020), Remdesivir (GS-5734) is Efficacious in Cynomolgus Macaques Infected with Marburg Virus, *The Journal of Infectious Diseases*.
- [127] Raffenetti R. C. (1973), General contraction of Gaussian atomic orbitals: Core, valence, polarization, and diffuse basis sets; Molecular integral evaluation, *The Journal of Chemical Physics*. 58 (10), pp. 4452-4458.
- [128] Ray S., Mohan R., Singh J. K., Samantaray M. K., Shaikh M. M. et al. (2007), Anticancer and antimicrobial metallopharmaceutical agents based on palladium, gold, and silver N-heterocyclic carbene complexes, *Journal of the American Chemical Society*. 129 (48), pp. 15042-15053.
- [129] Reed A. E., Weinstock R. B., Weinhold F. (1985), Natural population analysis, *The Journal of Chemical Physics*. 83 (2), pp. 735-746.
- [130] Reger D. L., Mason S. S., Rheingold A. L., Haggerty B. S., Arnold F. P. (1994), Syntheses and Solid State Structures of $[\text{HB (3, 5-Me}_2\text{pz)}_3] \text{InFe (CO)}_4$ and $[\text{HB (3, 5-Me}_2\text{pz)}_3] \text{InW(CO)}_5$ (pz= Pyrazolyl Ring). Intermetallic

- Complexes with Short Metal-Metal Bonds, *Organometallics*. 13 (12), pp. 5049-5053.
- [131] Remichkova M. (2005), The antiherpes effect of acyclovir is potentiated by the inhibitors of inosine 5'-monophosphate dehydrogenase—ribavirin, micophenolic acid and mizoribine, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*. 19 (1), pp. 23-27.
- [132] Sadlej A. J. (1988), Medium-size polarized basis sets for high-level correlated calculations of molecular electric properties, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 53 (9), pp. 1995-2016.
- [133] Schäfer A., Horn H. , Ahlrichs R. (1992), Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr, *The Journal of Chemical Physics*. 97 (4), pp. 2571-2577.
- [134] Schrödinger E. (1926), Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik*. 385 (13), pp. 437-490.
- [135] Schumann H., Gottfriedsen J., Glanz M., Dechert S. , Demtschuk J. (2001), Metallocenes of the alkaline earth metals and their carbene complexes, *Journal of Organometallic Chemistry*. 617, pp. 588-600.
- [136] Sheahan T. P., Sims A. C., Graham R. L., Menachery V. D., Gralinski L. E. et al. (2017), Broad-spectrum antiviral GS-5734 inhibits both epidemic and zoonotic coronaviruses, *Science translational medicine*. 9 (396).
- [137] Sheridan C. (2018), Merck vaccine heads Ebola countermeasures, Nature Publishing Group.
- [138] Snijders J., Vernooijs P. , Baerends E. (1981), Roothaan-Hartree-Fock-Slater atomic wave functions: single-zeta, double-zeta, and extended Slater-type basis sets for 87Fr-103Lr, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 26 (6), pp. 483-509.
- [139] Sousa S. F., Fernandes P. A. , Ramos M. J. (2007), General performance of density functionals, *The Journal of Physical Chemistry A*. 111 (42), pp. 10439-10452.

- [140] Takagi N. , Frenking G. (2011), Divalent Pb (0) compounds, *Theoretical Chemistry Accounts*. 129 (3-5), pp. 615-623.
- [141] Takagi N., Shimizu T. , Frenking G. (2009), Divalent E (0) Compounds (E= Si–Sn), *Chemistry–A European Journal*. 15 (34), pp. 8593-8604.
- [142] Takagi N., Tonner R. , Frenking G. (2012), Carbodiphosphorane analogues E (PPh₃)₂ with E= C–Pb: a theoretical study with implications for ligand design, *Chemistry–A European Journal*. 18 (6), pp. 1772-1780.
- [143] Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N. , Scuseria G. E. (2003), Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, *Physical Review Letters*. 91 (14), pp. 146401.
- [144] Tarasova O., Poroikov V. , Veselovsky A. (2018), Molecular docking studies of HIV-1 resistance to reverse transcriptase inhibitors: Mini-review, *Molecules*. 23 (5), pp. 1233.
- [145] Thai K.-M., Le D.-P., Tran T.-D. , Le M.-T. (2015), Computational assay of Zanamivir binding affinity with original and mutant influenza neuraminidase 9 using molecular docking, *Journal of theoretical biology*. 385, pp. 31-39.
- [146] Thomas E., Ghany M. G. , Liang T. J. (2012), The application and mechanism of action of ribavirin in therapy of hepatitis C, *Antiviral Chemistry and Chemotherapy*. 23 (1), pp. 1-12.
- [147] Thuy B. T. P., My T. T. A., Hai N. T. T., Hieu L. T., Hoa T. T. et al. (2020), Investigation into SARS-CoV-2 resistance of compounds in garlic essential oil, *ACS Omega*. 5 (14), pp. 8312-8320.
- [148] Tonner R. , Frenking G. (2008), Divalent carbon (0) chemistry, part 1: parent compounds, *Chemistry–A European Journal*. 14 (11), pp. 3260-3272.
- [149] Tonner R. , Frenking G. (2008), Divalent carbon (0) chemistry, part 2: protonation and complexes with main group and transition metal Lewis acids, *Chemistry–A European Journal*. 14 (11), pp. 3273-3289.
- [150] Tonner R., Heydenrych G. , Frenking G. (2007), Bonding analysis of N-heterocyclic carbene tautomers and phosphine ligands in transition-metal

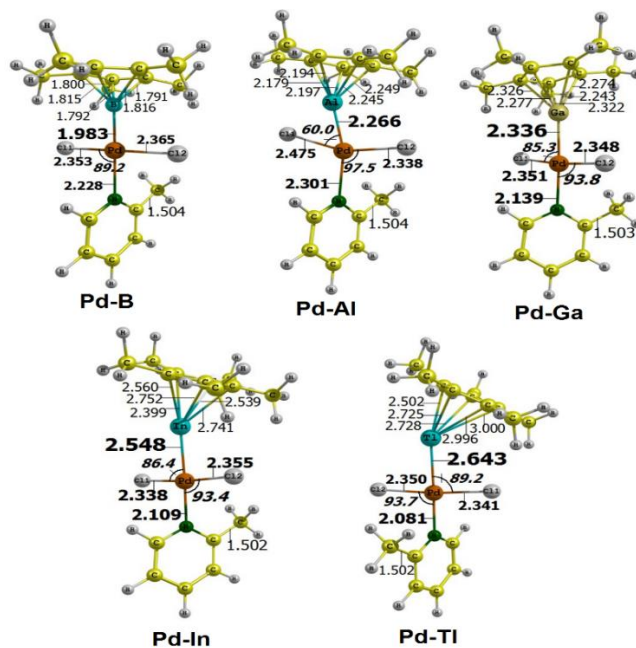
- complexes: A theoretical study, *Chemistry–An Asian Journal*. 2 (12), pp. 1555-1567.
- [151] Tonner R., Öxler F., Neumüller B., Petz W. , Frenking G. (2006), Carbodiphosphoranes: the chemistry of divalent carbon (0), *Angewandte Chemie International Edition*. 45 (47), pp. 8038-8042.
- [152] Uddin J., Boehme C., Frenking G. (2000), Nature of the chemical bond between a transition metal and a group-13 element: Structure and bonding of transition metal complexes with terminal group-13 diyl ligands ER (E= B to Tl; R= Cp, N (SiH₃)₂, Ph, Me), *Organometallics*. 19 (4), pp. 571-582.
- [153] Uddin J. , Frenking G. (2001), Energy Analysis of Metal-Ligand Bonding in Transition Metal Complexes with Terminal Group-13 Diyl Ligands (CO) 4Fe-ER, Fe (EMe)₅ and Ni(EMe)₄ (E= B– Tl; R= Cp, N (SiH₃)₂, Ph, Me) Reveals Significant π Bonding in Homoleptical Molecules, *Journal of the American Chemical Society*. 123 (8), pp. 1683-1693.
- [154] Van Voorhis T. , Scuseria G. E. (1998), A novel form for the exchange-correlation energy functional, *The Journal of Chemical Physics*. 109 (2), pp. 400-410.
- [155] Vosko S. H., Wilk L. , Nusair M. (1980), Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of physics*. 58 (8), pp. 1200-1211.
- [156] Wacker A., Pritzkow H. , Siebert W. (1998), Borane-Substituted Imidazol-2-ylidenes: Syntheses, Structures, and Reactivity☆, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1998 (6), pp. 843-849.
- [157] Wade B. C. (1976), Fixity and Flexibility: From Musical Structure to Cultural Structure, *Anthropologica*. 18 (1), pp. 15-26.
- [158] Walls A. C., Park Y.-J., Tortorici M. A., Wall A., McGuire A. T. et al. (2020), Structure, function, and antigenicity of the SARS-CoV-2 spike glycoprotein, *Cell*. 181 (2), pp. 281-292.e286.

- [159] Warren T. K., Jordan R., Lo M. K., Ray A. S., Mackman R. L. et al. (2016), Therapeutic efficacy of the small molecule GS-5734 against Ebola virus in rhesus monkeys, *Nature*. 531 (7594), pp. 381-385.
- [160] Weigend F. , Ahlrichs R. (2005), Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 7 (18), pp. 3297-3305.
- [161] Weiss D., Steinke T., Winter M., Fischer R. A., Fröhlich N. et al. (2000), [(dcpe)Pt(ECp*)₂](E= Al, Ga): Synthesis, Structure, and Bonding Situation of the First Aluminum (I) and Gallium (I) Complexes of Phosphine-Substituted Transition Metal Centers, *Organometallics*. 19 (22), pp. 4583-4588.
- [162] Weiß D., Winter M., Merz K., Knüfer A., Fischer R. A. et al. (2002), Synthesis, structure and bonding situation of [(dcpe) Pt (InCp*)₂] and {(dcpe) Pt [GaC(SiMe₃)₃]₂}—two novel examples of platinum complexes of low valent Group 13 metal species, *Polyhedron*. 21 (5-6), pp. 535-542.
- [163] Weiss J., Stetzkamp D., Nuber B., Fischer R. A., Boehme C. et al. (1997), [(η⁵-C₅Me₅)Al-Fe(CO)₄]—Synthesis, Structure, and Bonding, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 36 (1-2), pp. 70-72.
- [164] Wilkinson G., Gillard R. D. , McCleverty J. A. (1987), Comprehensive coordination chemistry. The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds. V. 3. Main group and early transition elements.
- [165] Wrapp D., Wang N., Corbett K. S., Goldsmith J. A., Hsieh C.-L. et al. (2020), Cryo-EM structure of the 2019-nCoV spike in the prefusion conformation, *Science*. 367 (6483), pp. 1260-1263.
- [166] Zabula A. V., Pape T., Hepp A. , Hahn F. E. (2008), Homoleptic complexes of bisstannylenes with nickel (0): Synthesis, X-ray diffraction studies, and ¹¹⁹Sn NMR investigations, *Organometallics*. 27 (12), pp. 2756-2760.
- [167] Zark P., Schäfer A., Mitra A., Haase D., Saak W. et al. (2010), Synthesis and reactivity of N-aryl substituted N-heterocyclic silylenes, *Journal of Organometallic Chemistry*. 695 (3), pp. 398-408.

- [168] Zhao J., Santos A. M., Herdtweck E. , Kühn F. E. (2004), Molybdenum and tungsten complexes of composition ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$) $\text{MR}'(\text{CO})_3$ and their use as olefin epoxidation catalyst precursors, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 222 (1-2), pp. 265-271.
- [169] Zhao Y., Schultz N. E. , Truhlar D. G. (2006), Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2 (2), pp. 364-382.
- [170] Zhao Y. , Truhlar D. G. (2008), The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theoretical Chemistry Accounts*. 120 (1-3), pp. 215-241.

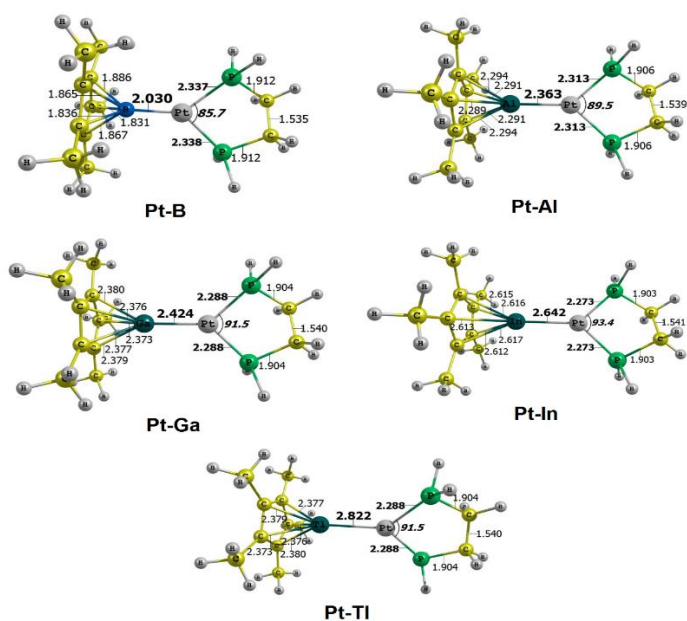
PHỤ LỤC 1

Tối ưu cấu trúc hình học hệ phức [(pyridine)Cl₂Pd-BCp*] (**Pd-B**) đến [(pyridine)Cl₂Pd-TlCp*] (**Pd-Tl**) tại mức lý thuyết BP86/SVP. Đơn vị độ dài liên kết là Å.



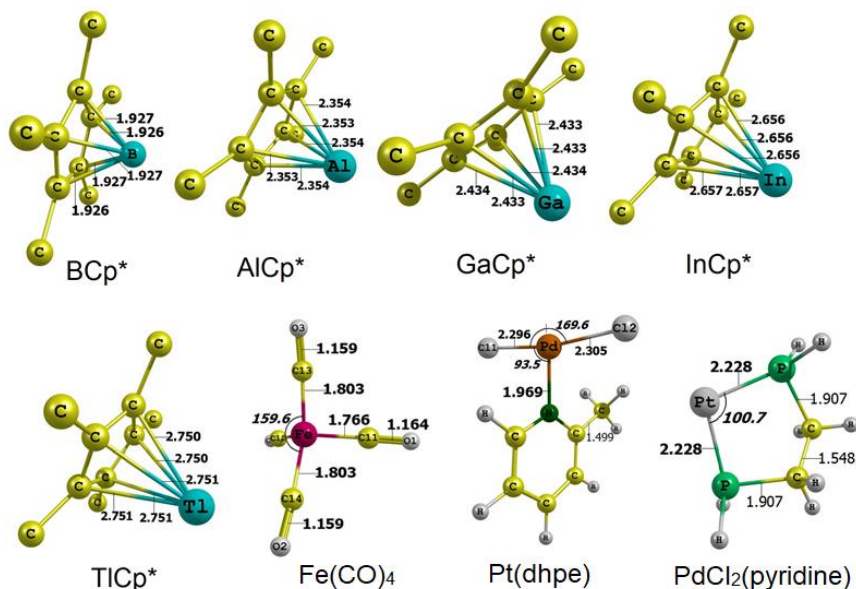
PHỤ LỤC 2

Tối ưu cấu trúc hình học hệ phức [(dhpe)Pt-(BCp*)₂] (**Pt-B**) đến [(dhpe)Pt-(TlCp*)₂] (**Pt-Tl**) tại mức lý thuyết BP86/SVP. Đơn vị độ dài liên kết là Å.



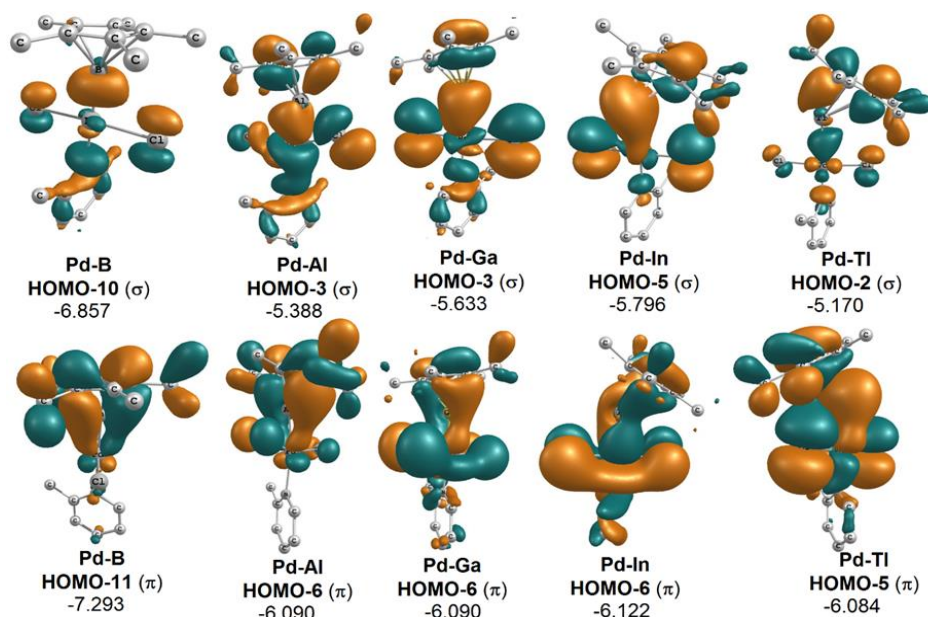
PHỤ LỤC 3

Tối ưu cấu trúc hình học của phối tử tự do YCp^* với Y là B đến Tl và hợp chất $Fe(CO)_4$, $Pt(dhpe)$, $PdCl_2(pyridine)$ tại mức lý thuyết BP86/SVP. Đơn vị độ dài liên kết là Å, đơn vị góc liên kết là ($^\circ$).



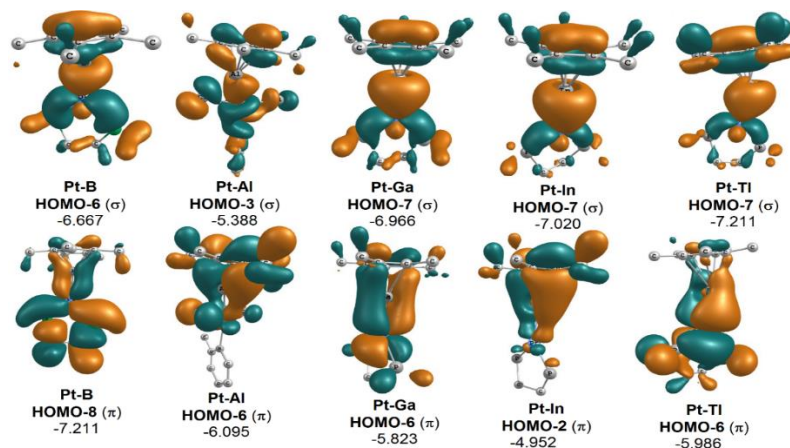
PHỤ LỤC 4

Orbital phân tử và năng lượng tương ứng của các orbital phân tử với liên kết σ và liên kết π của hệ phức [(pyridine) Cl_2Pd -BCp*] (**Pd-B**) đến [(pyridine) Cl_2Pd -TlCp*] (**Pd-Tl**) tại mức lý thuyết BP86/TZVPP.



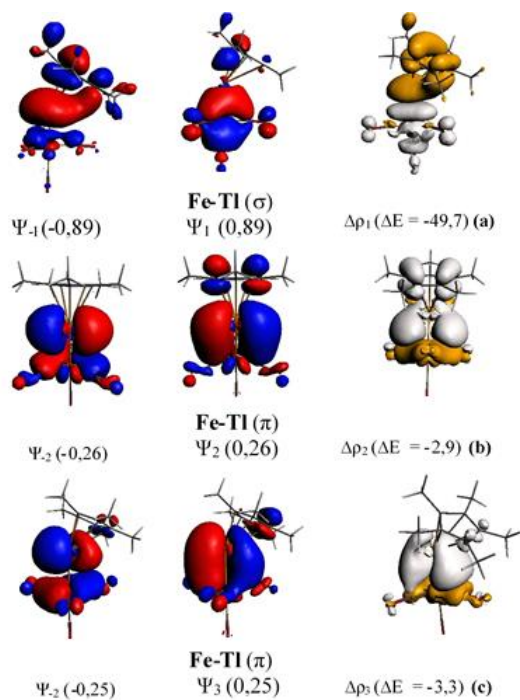
PHỤ LỤC 5

Orbital phân tử và năng lượng tương ứng của các orbital phân tử với liên kết σ và liên kết π của hệ phức $[(\text{dhpe})\text{Pt}-(\text{BCp}^*)_2]$ (**Pt-B**) đến $[(\text{dhpe})\text{Pt}-(\text{TlCp}^*)_2]$ (**Pt-Tl**) tại mức lý thuyết BP86/TZVPP.



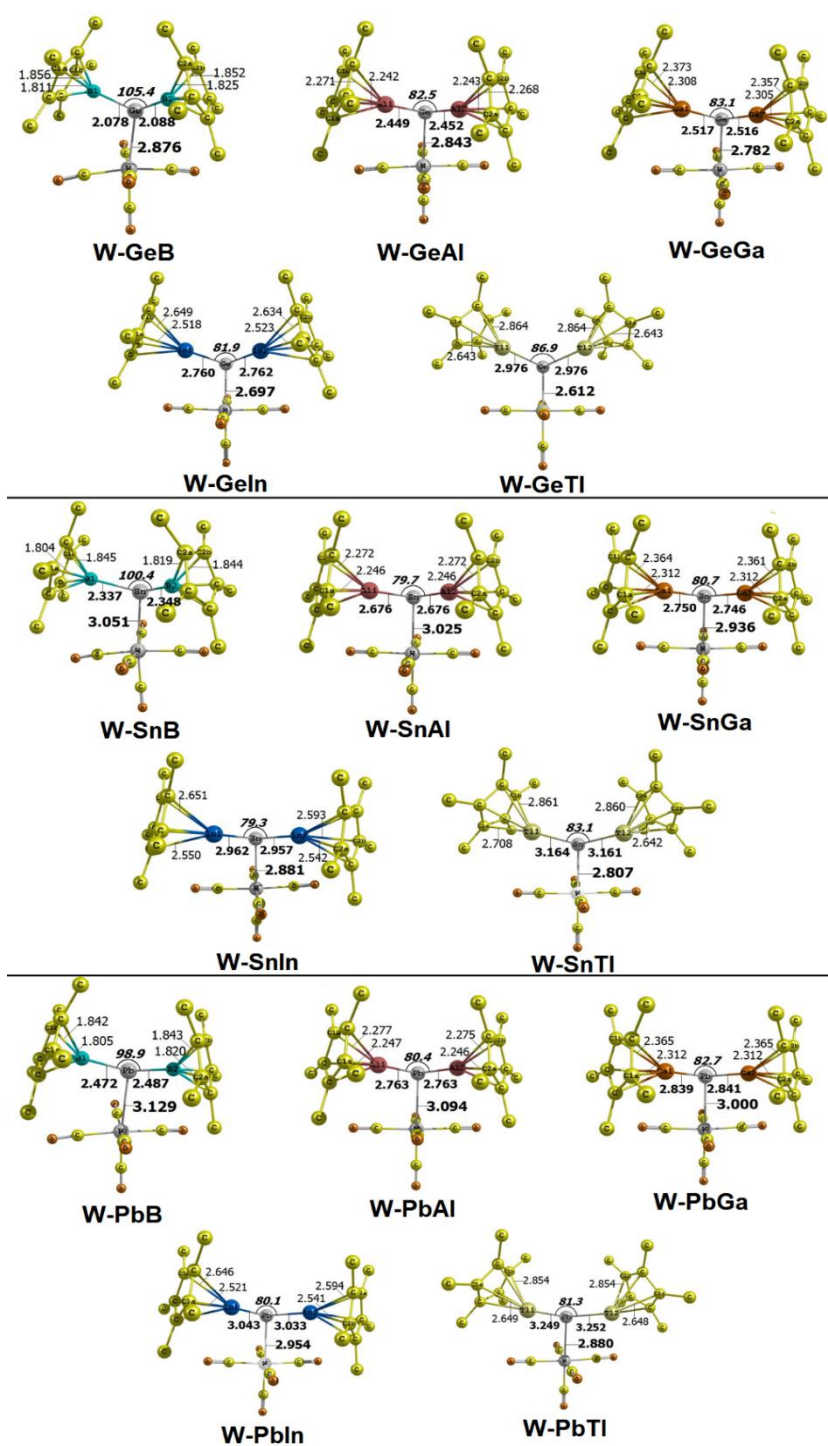
PHỤ LỤC 6

Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_k , Ψ_k với các trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE của phức $[(\text{CO})_4\text{Fe-TlCp}^*]$ (**Fe-Tl**). Sự dịch chuyển điện tích $\Delta\rho$ di chuyển theo hướng từ màu vàng sang màu trắng. Trong đó (a) σ -NOCV **Fe-Tl**; (b), (c) π -NOCV của **Fe-Tl**. Giá trị năng lượng tính bằng đơn vị kcal.mol^{-1} .



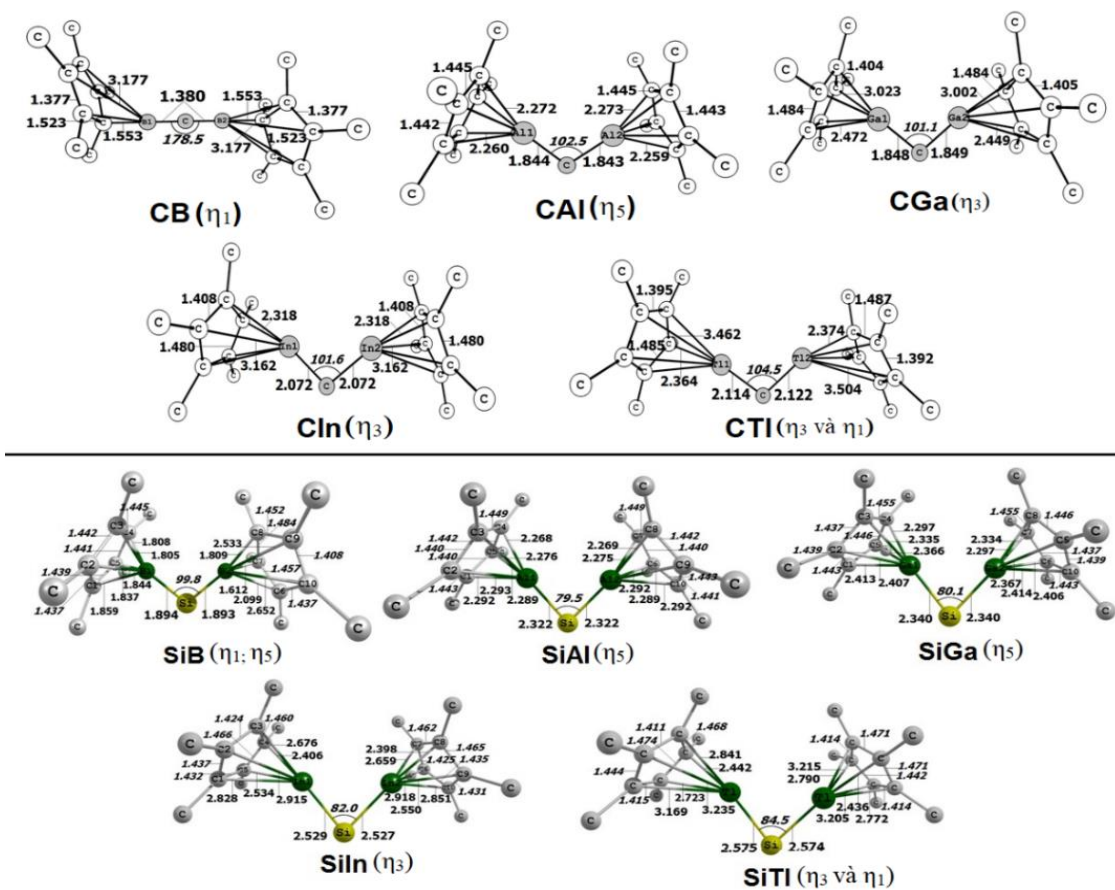
PHỤ LỤC 7

Tối ưu cấu trúc hình học của hệ phức $[(\text{CO})_5\text{W-X}(\text{BCp}^*)]$ (**W-XB**) đến $[(\text{CO})_5\text{W-X}(\text{TlCp}^*)]$ (**W-XTI**) tại mức lý thuyết BP86/SVP (X = Ge, Sn, Pb). Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là ($^\circ$).



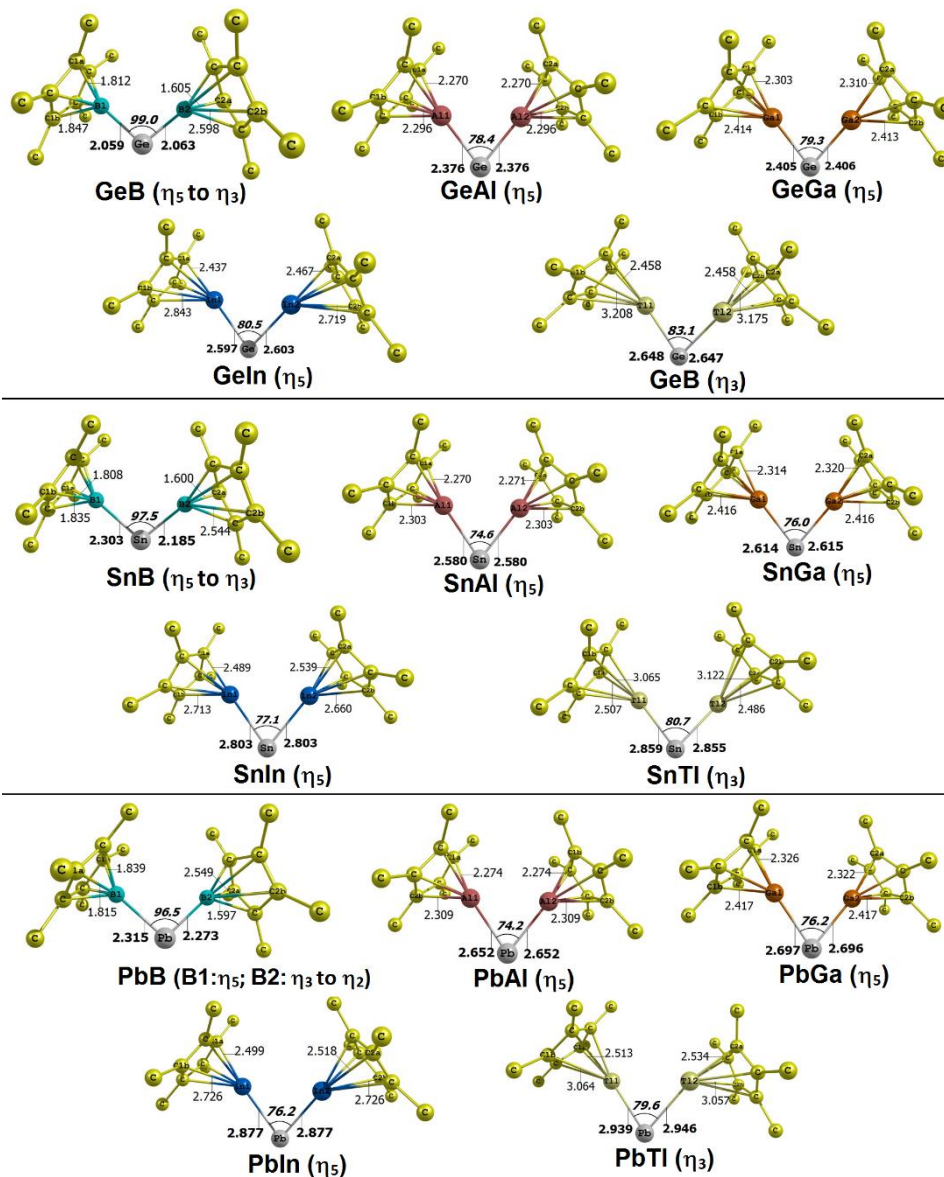
PHỤ LỤC 8

Tối ưu cấu trúc hình học của phối tử tự do X(BCp*) (**XB**) đến X(BCp*) (**XTI**) tại mức lý thuyết BP86/SVP (X = C, Si). Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là (°).



PHỤ LỤC 9

Tối ưu cấu trúc hình học của phối tử tự do $X(\text{BCp}^*)$ (**XB**) đến $X(\text{TiCp}^*)$ (**XTI**) tại mức lý thuyết BP86/SVP (X là Ge đến Pb). Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là ($^\circ$).



PHỤ LỤC 10

Kết quả phân tích NBO với liên kết Wiberg (WBI) và phân tích mật độ điện tích riêng phần, $q(e)$, tại mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/def2-SVP của hệ phức $[(CO)_5Mo-Si(YCp^*)]$ (**Mo-SiY**) và phối tử $Si(YCp^*)$ (**SiY**) (Y là B đến Tl).

Phức	Mo-SiY							SiY			
	$q[Si]$	$q[Mo]$	$q[Y]$	$q[Mo(CO)_5]$	WBI (Mo-Si)	WBI (Si-Y)	WBI (Y-Y)	$q[Si]$	$q[Y]$	WBI (Si-Y)	WBI (Y-Y)
Mo-SiB	-0,31	-1,89	0,92	-0,85	0,60	1,26	0,10	-0,58	0,80	1,73	0,22
			0,94								
Mo-SiAl	-0,48	-2,27	1,18	-0,79	0,62	1,25	0,25	-0,79	0,96	1,62	0,41
Mo-SiGa	-0,10	-2,38	0,92	-0,84	0,70	1,10	0,19	-0,53	0,76	1,49	0,35
Mo-SiIn	-0,14	-2,00	0,99	-0,81	0,80	1,00	0,18	-0,62	0,80	1,37	0,30
Mo-SiTl	-0,12	-2,14	0,81	-0,80	0,98	0,50	0,10	-0,55	0,70	1,20	0,23

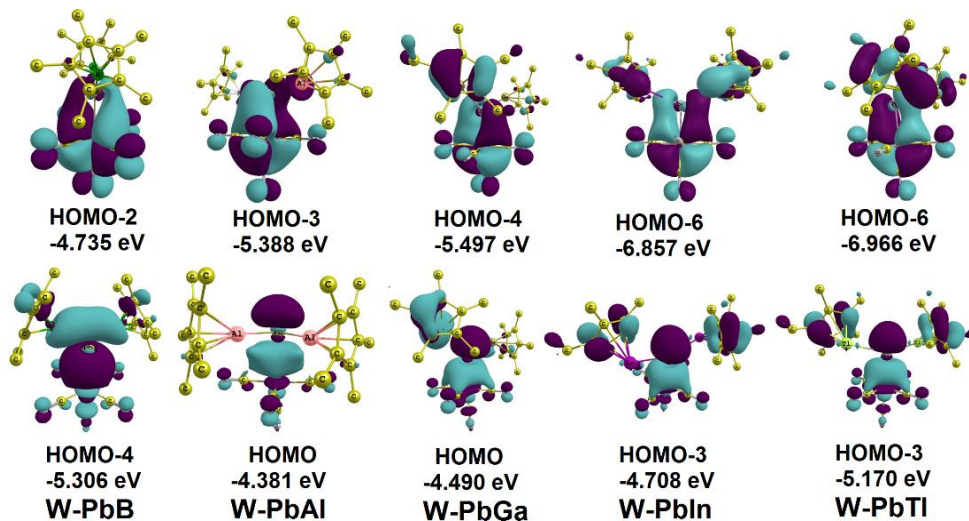
PHỤ LỤC 11

Kết quả phân tích NBO với liên kết Wiberg (WBI) và phân tích mật độ điện tích riêng phần, $q(e)$, tại mức lý thuyết BP86/TZVPP//BP86/SVP của hệ phức $[(CO)_5W-X(YCp^*)]$ (**W-XY**) (X là Ge, Sn, Pb; Y là B đến Tl).

Phức	W-XY							XY			
	$q[X]$	$q[Y]$	$q[W]$	$q[W(CO)]_5$	WBI (W-X)	WBI (X-Y)	WBI (Y-Y)	$q[X]$	$q[Y]$	WBI (X-Y)	WBI (Y-Y)
W-GeB	0,01	0,31	-1,80	-0,86	0,58	1,20	0,10	-0,02	0,10	1,24	0,20
									0,24	1,67	
W-GeAl	-0,50	1,17	-1,82	-0,76	0,59	1,22	0,25	-0,73	0,93	1,60	0,43
W-GeGa	0,11	0,92	-1,91	-0,79	0,68	1,04	0,18	-0,46	0,73	1,46	0,36
W-GeIn	0,02	0,94	-1,99	-0,78	0,84	0,83	0,20	-0,50	0,76	1,34	0,31
W-GeTl	0,15	0,80	-2,10	-0,80	0,98	0,42	0,11	-0,45	0,66	1,13	0,24
W-SnB	0,25	0,24	-1,84	-0,99	0,60	0,99	0,10	0,13	0,20	1,52	0,16
W-SnAl	-0,10	1,04	-1,89	-0,90	0,59	1,13	0,23	-0,47	0,81	1,53	0,44
W-SnGa	0,27	0,81	-1,99	-0,93	0,70	0,89	0,14	-0,24	0,63	1,33	0,33
W-SnIn	0,24	0,91	-2,05	-0,92	0,76	0,80	0,16	-0,33	0,72	1,24	0,28
W-SnTl	0,42	0,78	-2,17	-0,98	0,84	0,43	0,10	-0,30	0,61	1,06	0,20
W-PbB	0,27	0,24	-1,82	-1,03	0,55	0,88	0,10	0,13	0,20	1,50	0,13
W-PbAl	-0,01	1,02	-1,87	-0,91	0,57	1,10	0,19	-0,44	0,80	1,47	0,43
W-PbGa	0,33	0,80	-1,96	-0,96	0,66	0,81	0,10	-0,21	0,62	1,26	0,30
W-PbIn	0,30	0,90	-2,01	-0,93	0,74	0,72	0,13	-0,28	0,70	1,18	0,30
W-PbTl	0,48	0,78	-2,14	-1,01	0,81	0,40	0,10	-0,24	0,60	0,98	0,20

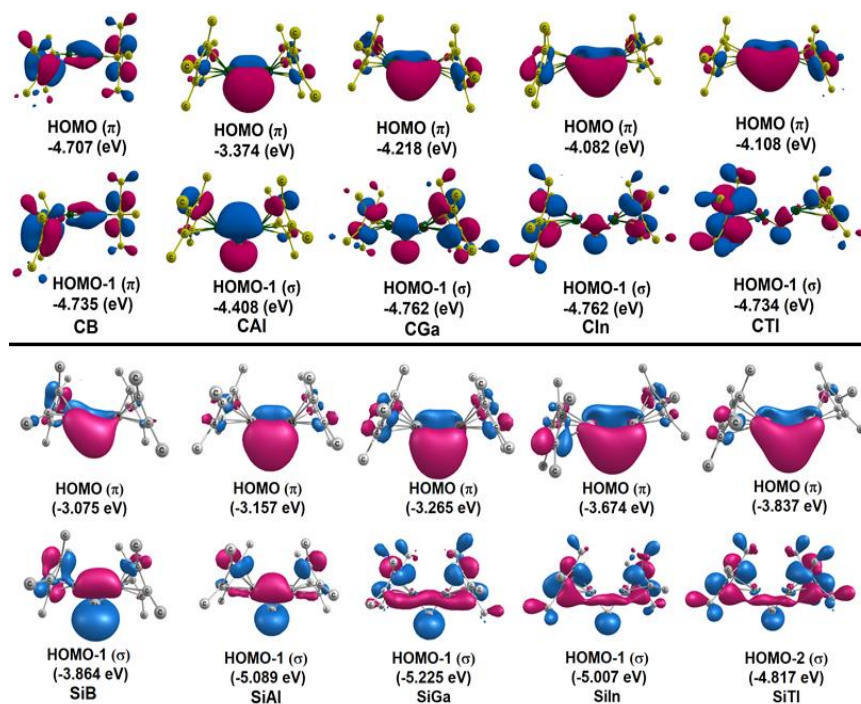
PHỤ LỤC 12

Orbital phân tử và năng lượng orbital của các orbital phân tử với liên kết σ và liên kết π của hệ phức $[(\text{CO})_5\text{W-Pb}(\text{YCp}^*)]$ (**W-PbY**) với Y là B đến Tl tại mức lý thuyết BP86/TZVPP.



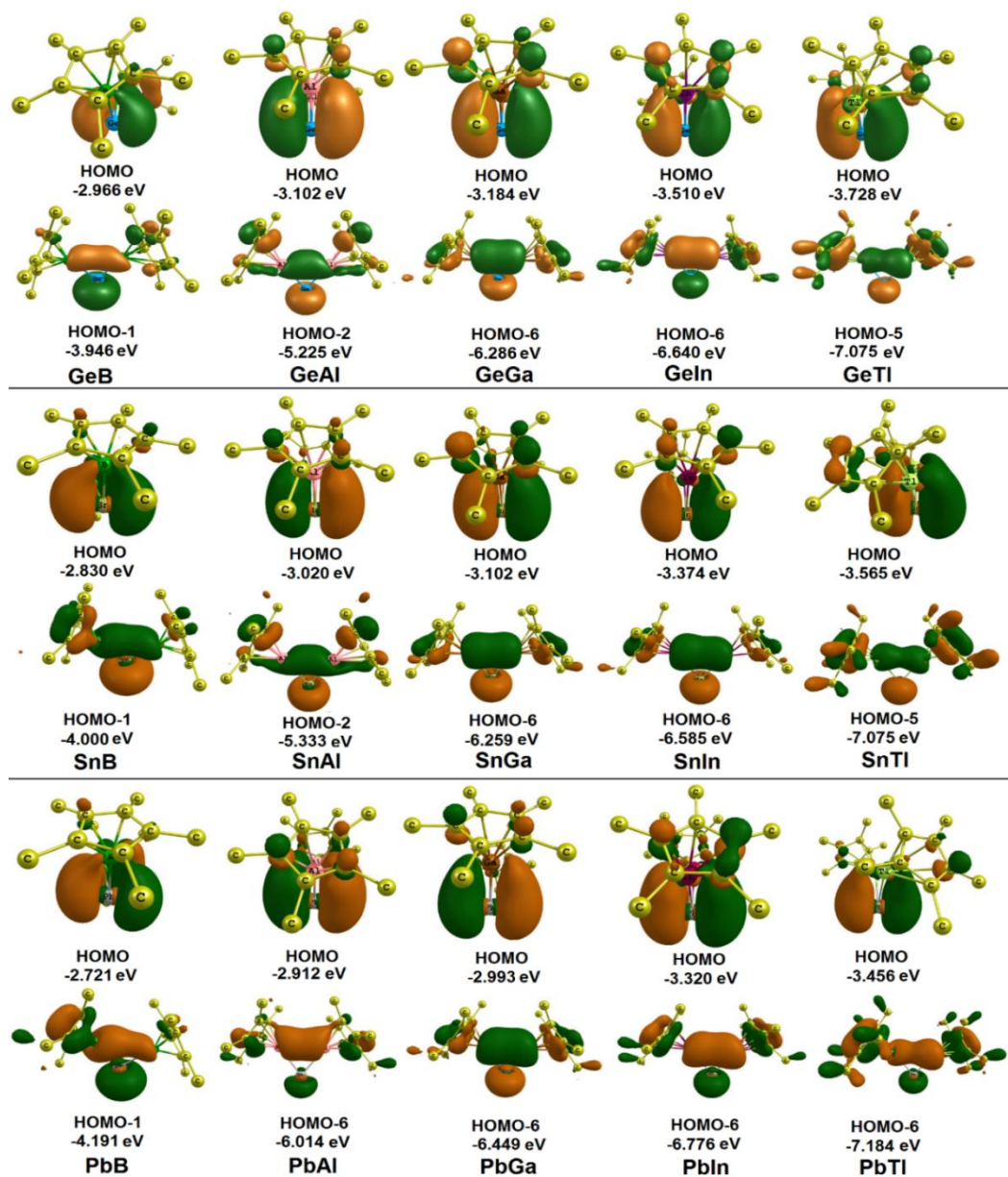
PHỤ LỤC 13

Các mô hình năng lượng các orbital phân tử HOMO, HOMO-1, và HOMO-2 của orbital σ và π của phối tử $\text{X}(\text{YCp}^*)$ (**XY**) (X là C, Si; Y là B đến Tl) tại mức lý thuyết BP86/TZVPP.



PHỤ LỤC 14

Các mô hình năng lượng các orbital phân tử HOMO, HOMO-1, HOMO-2, và HOMO-6 của orbital σ và π của phối tử $X(YCp^*)$ (XY) (X là Ge, Sn, Pb; Y là B đến Tl) tại mức BP86/TZVPP.



PHỤ LỤC 15

Kết quả tính toán EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP của phức [(CO)₅Mo-Si(YCp*)] (**Mo-SiY**) sử dụng [Mo(CO)₅] và [Si(YCp*)₂] làm các mảnh tương tác với Y là B đến Tl. Các phức phân tích đều thuộc đối xứng C₁.

Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol⁻¹.

Phức	$\Delta E_{\text{int}}^{[a]}$	ΔE_{Pauli}	$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	$\Delta E_{\text{orb}}^{[c]}$	$\Delta E_{\sigma}^{[d]}$	$\Delta E_{\pi}^{[d]}$	$\Delta E_{\text{rest}}^{[d]}$	ΔE_{prep}	ΔE (= - D_e)
Mo-SiB	-44,6	94,5	-81,3 (58,3 %)	-57,8 (41,7 %)	-43,9 (76,0 %)	-10,7 (18,5 %)	-3,2 (5,5 %)	18,9	-25,7
Mo-SiAl	-46,8	97,9	-83,7 (57,8 %)	-61,0 (42,2 %)	-48,5 (79,5 %)	-8,8 (14,5 %)	-3,7 (6,0 %)	5,7	-41,1
Mo-SiGa	-50,6	107,2	-91,4 (57,9 %)	-66,4 (42,1 %)	-52,8 (79,5 %)	-11,0 (16,6 %)	-2,6 (3,9 %)	6,1	-44,5
Mo-SiIn	-58,1	122,2	-105,9 (58,7 %)	-74,4 (41,3 %)	-58,9 (79,2 %)	-12,6 (16,9 %)	-2,9 (3,9 %)	10,2	-47,9
Mo-SiTl	-70,1	170,4	-148,5 (61,8 %)	-92,0 (38,2 %)	-69,2 (75,2 %)	-20,3 (22,1 %)	-2,5 (2,7 %)	15,7	-54,4

^[a] là tỉ lệ phần trăm đóng góp, với tổng năng lượng tương tác nội tại $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^{[b], [c]} Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác hấp dẫn, $E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^[d] Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác orbital $\Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{rest}}$.

PHỤ LỤC 16

Kết quả tính toán EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP của phức [(CO)₅W-Ge(YCp*)] (**W-GeY**) sử dụng [W(CO)₅] và [Ge(YCp*)₂] làm các mảnh tương tác với Y là B đến Tl. Các phức phân tích đều thuộc đối xứng C₁.

Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol⁻¹.

Phức	$\Delta E_{\text{int}}^{[a]}$	ΔE_{Pauli}	$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	$\Delta E_{\text{orb}}^{[c]}$	$\Delta E_{\sigma}^{[d]}$	$\Delta E_{\pi}^{[d]}$	$\Delta E_{\text{rest}}^{[d]}$	ΔE_{prep}	ΔE (= - D_e)
W-GeB	-64,4	115,2	-108,2 (60,2 %)	-71,5 (39,8 %)	-62,6 (87,6 %)	-7,9 (11,0 %)	-1,0 (1,4 %)	19,8	-44,6
W-GeAl	-51,2	102,3	-90,7 (59,1 %)	-62,8 (40,9 %)	-51,9 (82,6 %)	-8,6 (13,7 %)	-2,3 (3,7 %)	3,6	-47,6
W-GeGa	-55,1	117,2	-103,0 (59,8 %)	-69,2 (40,2 %)	-56,4 (81,5 %)	-10,8 (15,6 %)	-2,0 (2,9 %)	3,2	-51,9
W-GeIn	-57,2	127,4	-110,2 (59,7 %)	-74,3 (40,3 %)	-59,0 (79,4 %)	-13,4 (18,0%)	-1,9 (2,6 %)	4,9	-52,3
W-GeTl	-74,1	170,8	-153,4 (62,6 %)	-91,6 (37,4 %)	-66,9 (73,0%)	-22,7 (24,8 %)	-2,0 (2,2 %)	19,4	-54,7

^[a] là tỉ lệ phần trăm đóng góp, với tổng năng lượng tương tác nội tại $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^{[b], [c]} Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác hấp dẫn, $E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^[d] Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác orbital $\Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{rest}}$.

PHỤ LỤC 17

Kết quả tính toán EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP của phức [(CO)₅W-X(YCp*)] **W-XY** (X là Sn, Pb; Y là B đến Tl) sử dụng [W(CO)₅] và [X(YCp*)₂] làm các mảnh tương tác. Các phức phân tích đều thuộc đối xứng C₁. Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol⁻¹.

Phức	$\Delta E_{\text{int}}^{[a]}$	ΔE_{Pauli}	$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	$\Delta E_{\text{orb}}^{[c]}$	$\Delta E_{\sigma}^{[d]}$	$\Delta E_{\pi}^{[d]}$	$\Delta E_{\text{rest}}^{[d]}$	ΔE_{prep}	ΔE (= $-D_e$)
W-SnB	-66,5	120,2	-112,8 (60,4 %)	-73,9 (39,6 %)	-63,7 (86,2 %)	-9,1 (12,3 %)	-1,1 (1,5 %)	17,2	-49,3
W-SnAl	-53,0	109,1	-95,5 (58,9 %)	-66,7 (41,1 %)	-56,6 (84,9 %)	-7,9 (11,8 %)	-2,2 (3,3 %)	5,6	-47,4
W-SnGa	-56,3	119,6	-105,9 (60,2 %)	-69,9 (39,8 %)	-59,5 (85,1 %)	-8,6 (12,3 %)	-1,8 (2,6 %)	5,8	-50,5
W-SnIn	-56,7	123,3	-108,2 (60,1 %)	-71,9 (39,9 %)	-59,9 (83,3 %)	-9,3 (12,9 %)	-1,7 (2,8 %)	5,7	-51,0
W-SnTl	-67,1	144,3	-130,5 (61,7 %)	-80,9 (38,3 %)	-65,3 (80,7 %)	-12,9 (15,9 %)	-2,7 (3,4 %)	12,9	-54,2
W-PbB	-67,9	117,5	-108,2 (58,3 %)	-77,3 (41,7 %)	-69,4 (89,8 %)	-6,7 (8,7 %)	-1,2 (1,5 %)	17,0	-50,9
W-PbAl	-53,5	109,2	-94,8 (58,2 %)	-68,0 (41,8 %)	-58,2 (85,6 %)	-7,9 (11,6 %)	-1,9 (2,8 %)	6,3	-47,2
W-PbGa	-56,4	115,9	-102,7 (59,6 %)	-69,6 (40,4 %)	-60,0 (86,2 %)	-8,2 (11,8 %)	-1,4 (2,0 %)	5,8	-50,6
W-PbIn	-55,9	117,8	-103,3 (59,5 %)	-70,4 (40,5 %)	-60,7 (86,2 %)	-8,7 (12,4 %)	-1,0 (1,4 %)	4,8	-51,1
W-PbTl	-66,2	135,0	-121,6 (60,4 %)	-79,6 (39,6 %)	-65,8 (82,7 %)	-12,0 (15,1 %)	-1,8 (2,2 %)	11,9	-54,3

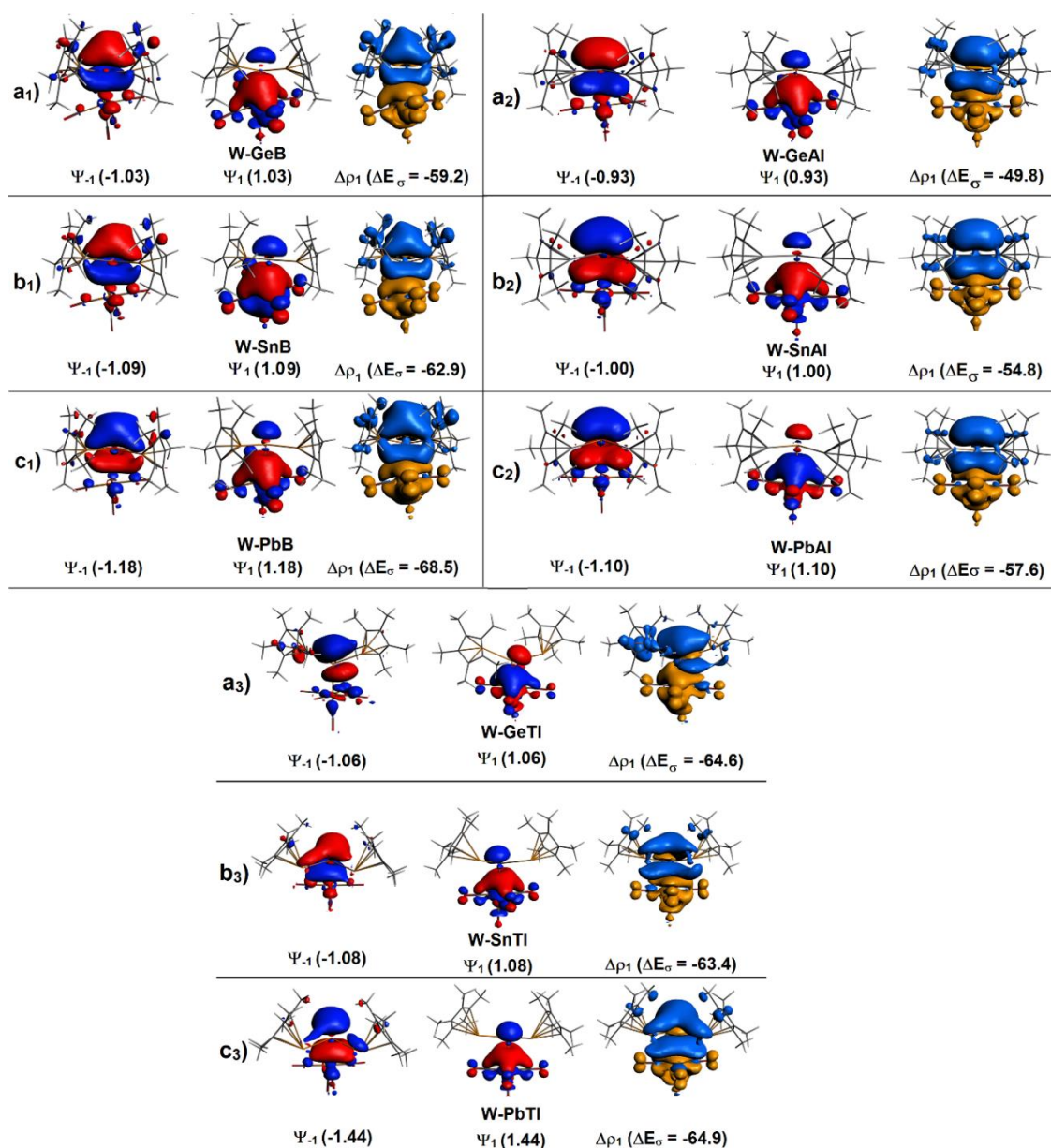
^[a] là tỉ lệ phần trăm đóng góp, với tổng năng lượng tương tác nội tại $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^{[b], [c]} Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác hấp dẫn, $E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^[d] Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác orbital $\Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{rest}}$.

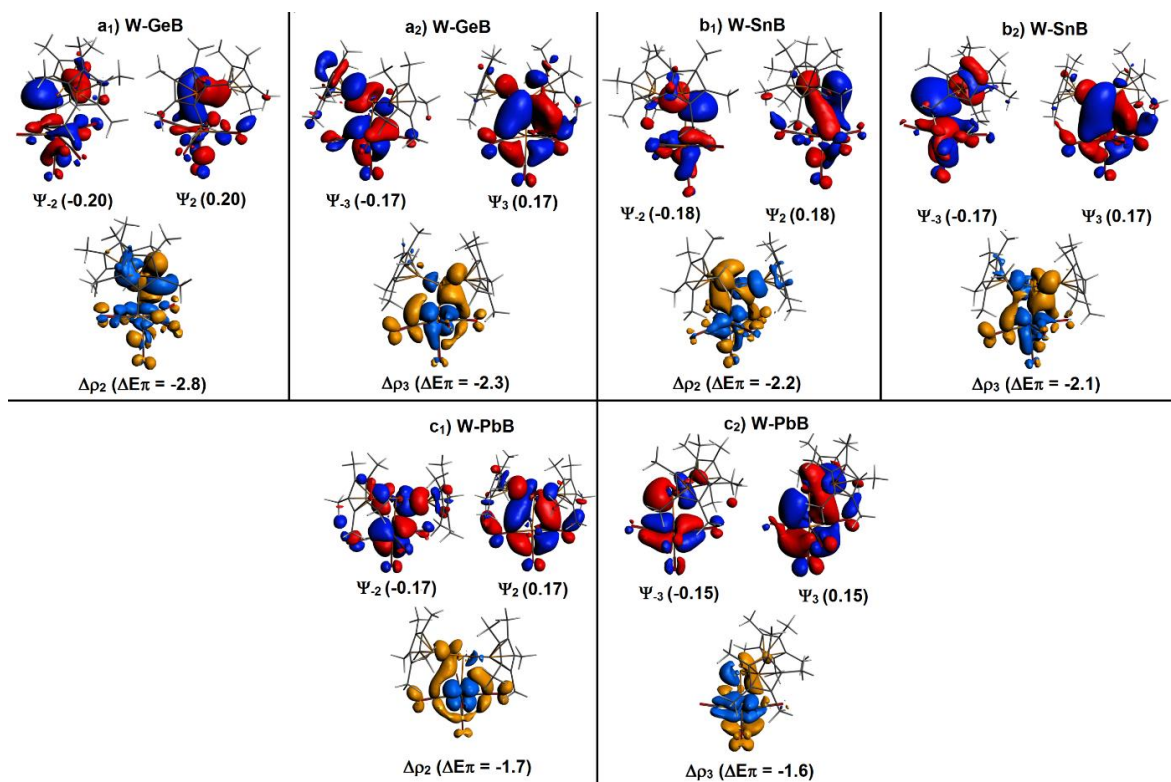
PHỤ LỤC 18

Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k với các trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_σ (kcal.mol⁻¹), mô tả tương tác σ của $W(CO)_5 \leftrightarrow X(YCp^*)_2$ (X là Ge, Sn, Pb; Y là B, Al và Tl) tại mức BP86/TZ2P+: (a₁) **W-GeB**, (a₂) **W-GeAl**, (a₃) **W-GeTl**; (b₁) **W-SnB**, (b₂) **W-SnAl**, (b₃) **W-SnTl**; (c₁) **W-PbB**, (c₂) **W-PbAl**, (c₃) **W-PbTl**.



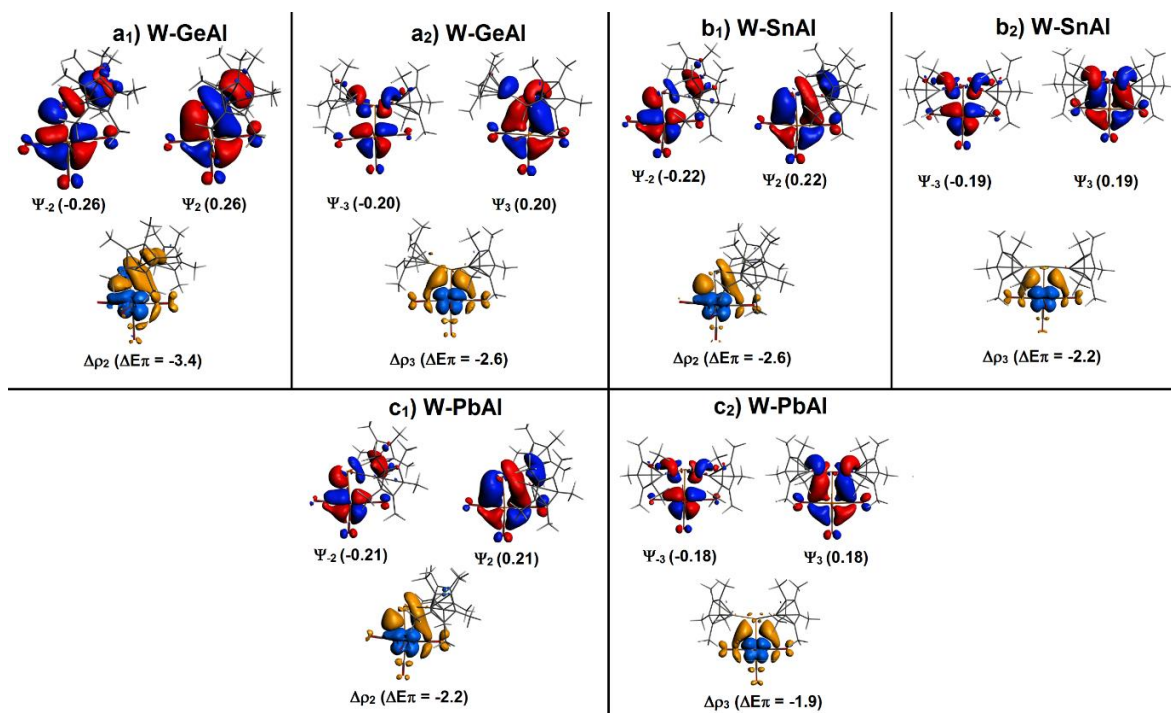
PHỤ LỤC 19

Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k ($k = 2, 3$) với các trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_k^{orb} (kcal.mol⁻¹), mô tả tương tác π của $\text{W}(\text{CO})_5 \leftrightarrow \text{X}(\text{YCp}^*)_2$ (X là Si, Ge, Sn, Pb; Y là B, Al và Tl) tại mức BP86/TZ2P+: (a₁) **W-GeB**, (a₂) **W-GeB**; (b₁) **W-SnB**, (b₂) **W-SnB**; (c₁) **W-PbB**, (c₂) **W-PbB**.



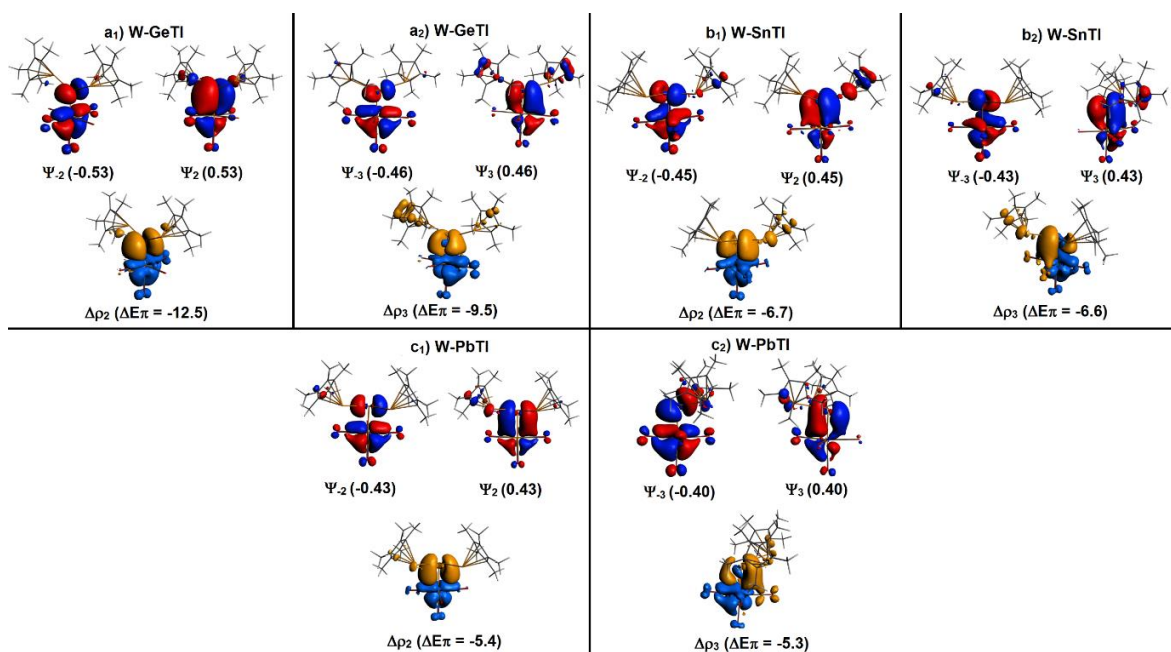
PHỤ LỤC 20

Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k ($k = 2, 3$) với các giá trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_k^{orb} (kcal.mol⁻¹), mô tả tương tác π của $\text{W}(\text{CO})_5 \leftrightarrow \text{X}(\text{YCp}^*)_2$ (X là Si, Ge, Sn, Pb; Y là B, Al và Tl) tại mức BP86/TZ2P+: (a₁) **W-GeAl**, (a₂) **W-GeAl**; (b₁) **W-SnAl**, (b₂) **W-SnAl**; (c₁) **W-PbAl**, (c₂) **W-PbAl**.



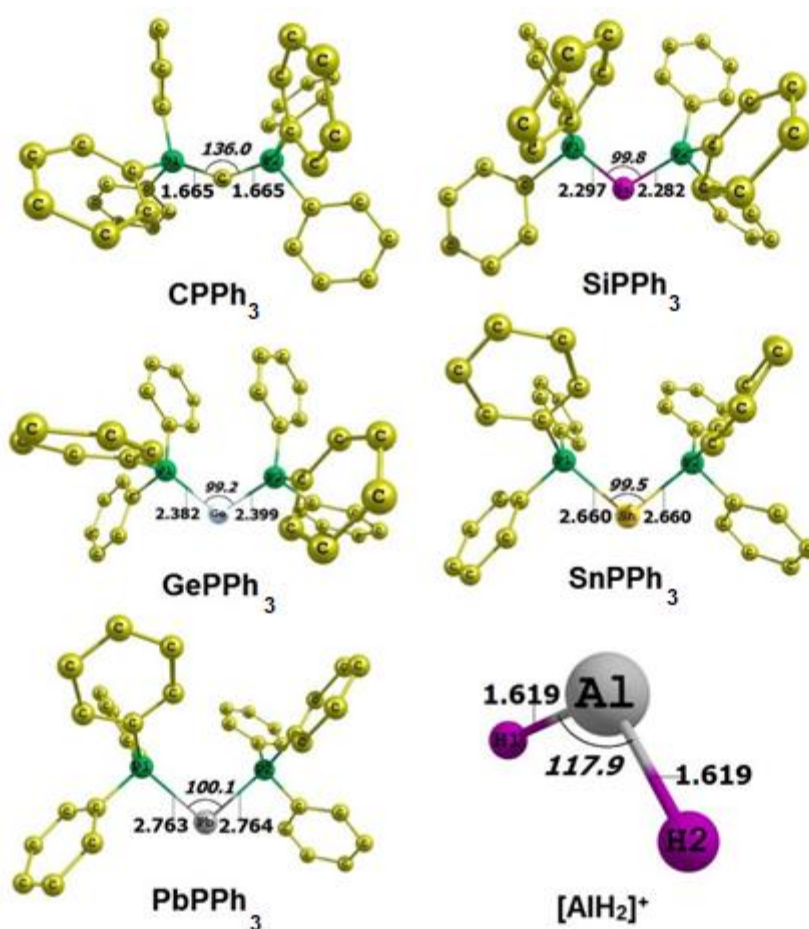
PHỤ LỤC 21

Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k ($k = 2, 3$) với các giá trị riêng $-\nu_k$, ν_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_k^{orb} (kcal.mol⁻¹), mô tả tương tác π của $\text{W}(\text{CO})_5 \leftrightarrow \text{X}(\text{YCp}^*)_2$ (X là Si, Ge, Sn, Pb; Y là B, Al và Tl) tại mức BP86/TZ2P+: (a₁) **W-GeTl**, (a₂) **W-GeTl**; (b₁) **W-SnTl**, (b₂) **W-SnTl**; (c₁) **W-PbTl**, (c₂) **W-PbTl**.



PHỤ LỤC 2

Tối ưu cấu trúc hình học của các phối tử tự do $C(PPh_3)_2$ (**CPPh**) đến $Pb(PPh_3)_2$ (**PbPPh**) và mảnh $[AlH_2]^+$ tại mức BP86/SVP. Độ dài liên kết đơn vị là Å; góc liên kết đơn vị là $^\circ$.



PHỤ LỤC 23

Kết quả tính toán EDA-NOCV tại mức BP86/TZ2P+//BP86/SVP của phức $[H_2^+Al-X(PPh_3)_2]$ (**Al-XPPh**) với các mảnh tương tác $[AlH_2]^+$ và $X(PPh_3)_2$ (X là C đến Pb). Các phức phân tích đều thuộc đối xứng C_1 . Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol⁻¹.

Phức	$\Delta E_{int}^{[a]}$	ΔE_{Pauli}	$\Delta E_{elstat}^{[b]}$	$\Delta E_{orb}^{[c]}$	$\Delta E_{\sigma}^{[d]}$	$\Delta E_{\pi}^{[d]}$	$\Delta E_{rest}^{[d]}$	ΔE_{prep}	ΔE (= -D _e)
Al-1C	-150,1	125,8	-116,7 (42,3 %)	-159,2 (57,7 %)	-123,1 (77,3 %)	-32,7 (20,6 %)	-3,4 (2,1 %)	25,9	-124,2
Al-1Si	-137,1	110,8	-88,3 (35,6 %)	-159,6 (64,4 %)	-127,8 (80,1 %)	-29,6 (18,5 %)	-2,2 (1,4 %)	17,7	-113,4
Al-GePPh	-136,7	108,6	-86,5 (35,3 %)	-158,8 (64,7 %)	-127,0 (80,0 %)	-29,5 (18,6 %)	-2,3 (1,4 %)	37,9	-95,8
Al-SnPPh	-136,1	103,8	-82,8 (34,5 %)	-157,1 (65,5 %)	-128,2 (81,6 %)	-26,2 (16,7 %)	-2,7 (1,7 %)	16,4	-119,7
Al-PbPPh	-135,4	99,3	-79,3 (33,9 %)	-155,4 (66,1 %)	-129,0 (83,0 %)	-24,0 (15,4 %)	-2,4 (1,6%)	14,1	-121,3

[a] Tổng năng lượng tương tác nội tại $\Delta E_{int} = \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$;

[b], [c] Các giá trị trong ngoặc là tỉ lệ phần trăm đóng góp, với tổng năng lượng tương tác hấp dẫn $\Delta E_{elstat} + \Delta E_{orb}$;

[d] Các giá trị trong () là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác orbital $\Delta E_{orb} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{rest}$.

PHỤ LỤC 24

Kết quả tính toán EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZVP+ của phức $[\text{H}_2\text{Si}-\text{C}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ đến $[\text{H}_2\text{Si}-\text{Pb}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ tại mức BP86/TZ2P+ sử dụng $[\text{SiH}_2]^{2+}$ và $[\text{X}(\text{PPh}_3)_2]$ làm các mảnh tương tác với Y là B đến Tl. Các phức phân tích đều thuộc nhóm đối xứng C_1 . Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol^{-1} .

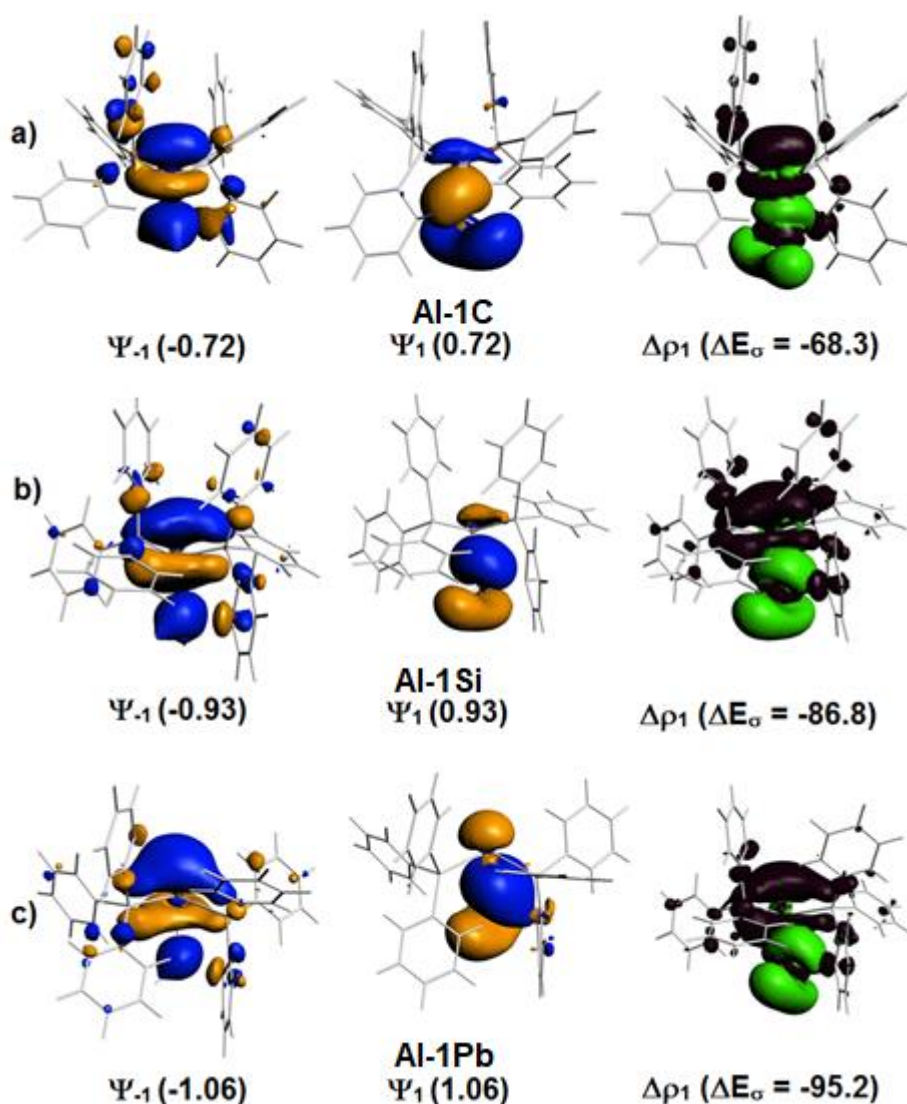
Phức	Si-CP	Si-SiP	Si-GeP	Si-SnP	Si-PbP
Mảnh	$[(\text{PPh}_3)_2\text{E} \rightarrow \text{SiH}_2]^{2+} = [(\text{PPh}_3)_2\text{E}] + [\text{SiH}_2^{2+}]$ với $\text{E} = \text{C} - \text{Pb}$				
ΔE_{int}	-415,0	-399,0	-397,4	-398,4	-399,9
ΔE_{Pauli}	264,3	213,8	200,5	186,9	178,6
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-201,6 (29,7 %)	-150,0 (24,5 %)	-144,6 (24,2 %)	-138,0 (23,6 %)	-133,9 (32,1 %)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-477,7 (70,3 %)	-462,8 (75,5 %)	-453,3 (75,8 %)	-447,3 (76,4 %)	-444,6 (76,9 %)
$\Delta E_{\sigma}^{[b]}$	-278,7 (58,3 %)	-271,9 (58,8 %)	-269,5 (59,5 %)	-270,7 (60,5 %)	-272,6 (61,3 %)
$\Delta E_{\pi}^{[b]}$	-186,4 (39,1 %)	-177,8 (38,4 %)	-169,1 (37,3 %)	-159,8 (35,7 %)	-156,1 (35,1 %)
$\Delta E_{\text{rest}}^{[b]}$	-12,6 (2,6 %)	-13,1 (2,8 %)	-14,7 (3,2 %)	-16,8 (3,8 %)	-15,9 (3,6 %)
ΔE_{prep}	34,7	17,4	15,4	10,9	8,2
$\Delta E (= -D_e)$	-380,3	-381,6	-382,0	-387,5	-391,7

^[a] Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác orbital $\Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{rest}}$.

^[b] là tỉ lệ phần trăm đóng góp, với tổng năng lượng tương tác nội tại $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

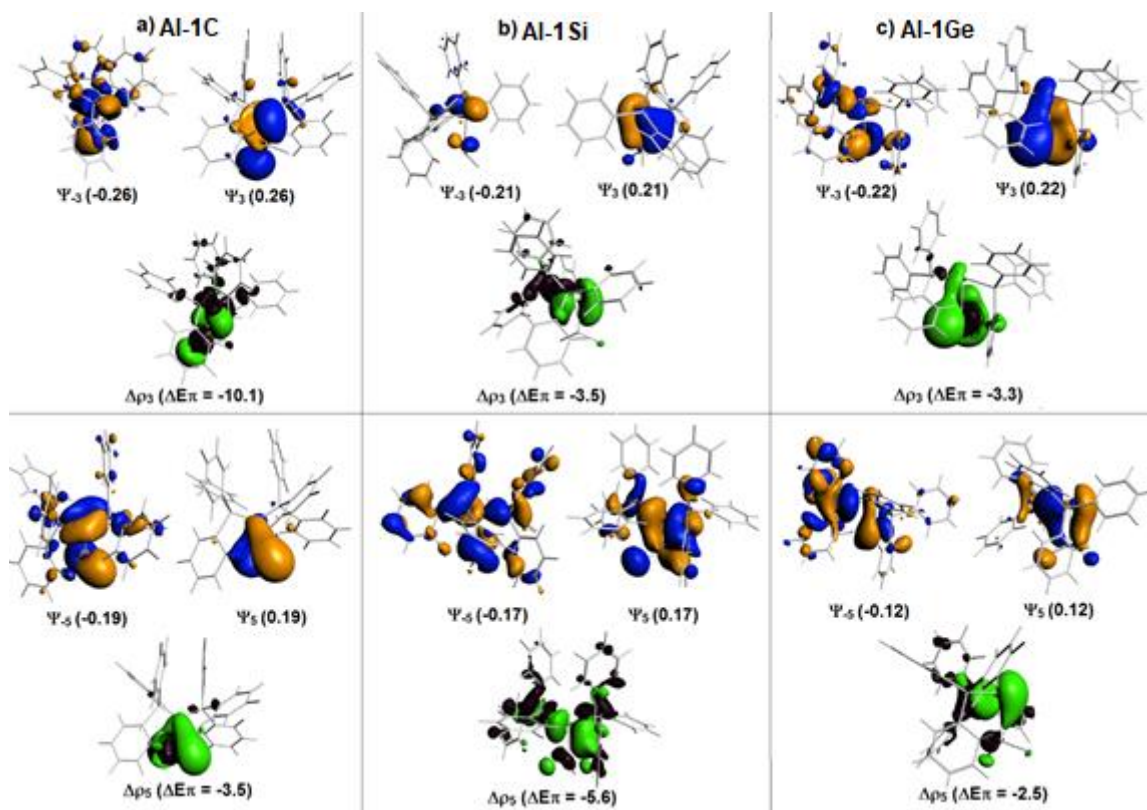
PHỤ LỤC 25

Các NOCV Ψ_{-1} , Ψ_1 với các trị riêng $-v_1$, v_1 và mật độ biến dạng liên quan $\Delta\rho_1$ và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE tương ứng với σ cho của các phức: (a) $[\text{H}_2^+\text{Al-C}(\text{PPh}_3)_2]$ (**Al-1C**), (b) $[\text{H}_2^+\text{Al-Si}(\text{PPh}_3)_2]$ (**Al-1Si**) và (c) $[\text{H}_2^+\text{Al-Pb}(\text{PPh}_3)_2]$ (**Al-1Pb**) tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP. Giá trị năng lượng tính bằng kcal.mol^{-1} .



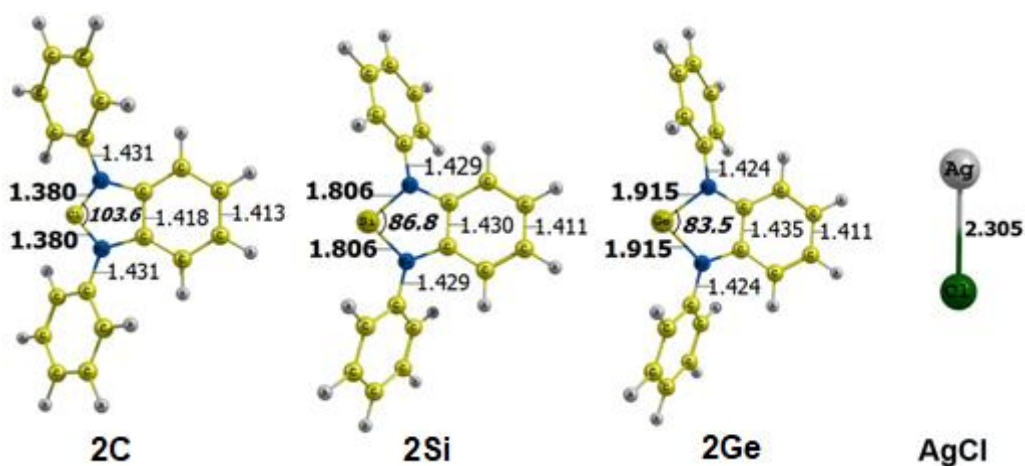
PHỤ LỤC 26

Các NOCV kiểu π trong các phức: (a) $[\text{H}_2^+\text{Al-C}(\text{PPh}_3)_2]$ (**Al-1C**), (b) $[\text{H}_2^+\text{Al-Si}(\text{PPh}_3)_2]$ (**Al-1Si**) và (c) $[\text{H}_2^+\text{Al-Pb}(\text{PPh}_3)_2]$ (**Al-1Pb**). Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k}, Ψ_k với các trị riêng $-\nu_k, \nu_k$ cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$ và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_k^{orb} tương ứng với đóng góp π tại mức lý thuyết BP86/TZ2P+//BP86/SVP. Giá trị năng lượng tính bằng kcal.mol⁻¹.



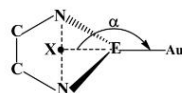
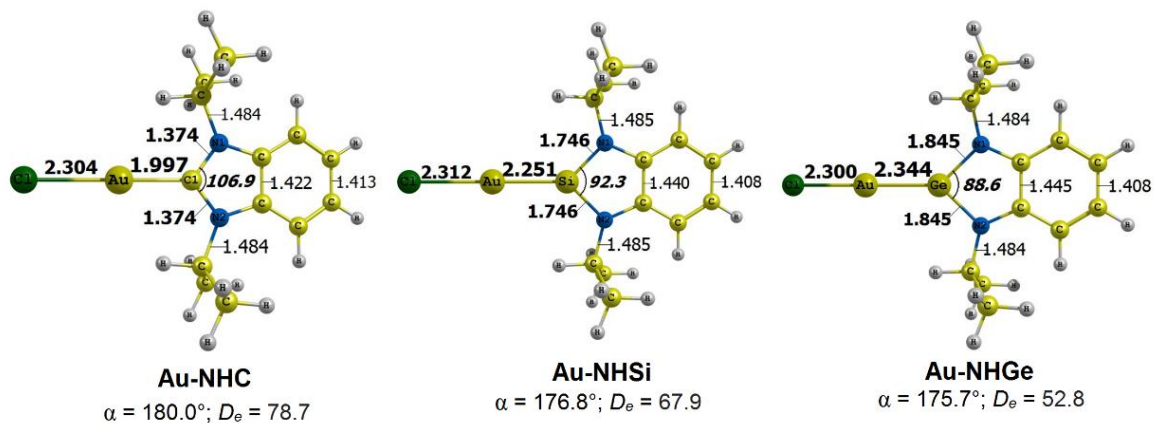
PHỤ LỤC 27

Cấu trúc tối ưu của phối tử tự do NHX_{Me} (**2X**) (X là C, Si, Ge) và hợp chất kim loại AgCl ở mức lý thuyết BP86/SVP.



PHỤ LỤC 28

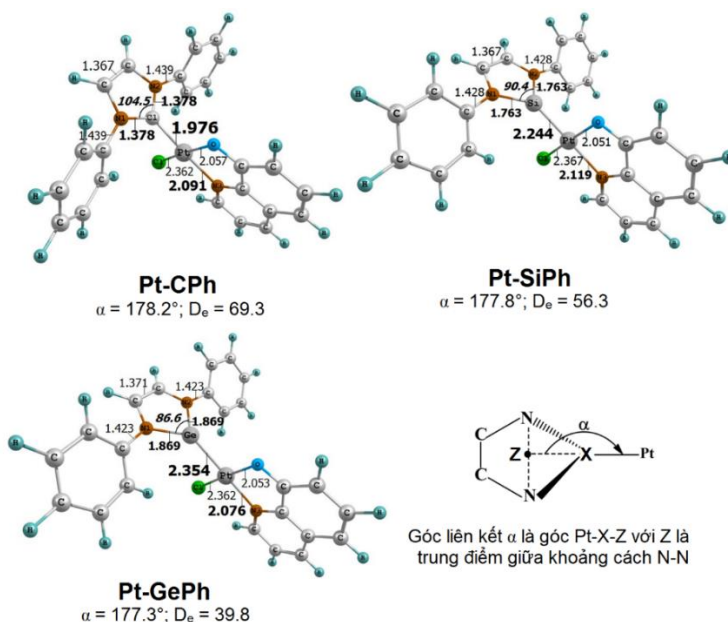
Cấu trúc tối ưu của phức $[\text{NHX}_{\text{pr}}\text{-AuCl}]$ (**Au-NHX**) tại mức BP86/SVP. Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là $^{\circ}$. Tính BDE, D_e (kcal.mol^{-1}) của phức $[\text{NHX}_{\text{pr}}\text{-AuCl}]$ với X là C đến Ge, tại mức BP86/TZVPP//BP86/SVP



Góc cong (α) (bending angles) là góc Au-E-X với X là trung điểm của N-N

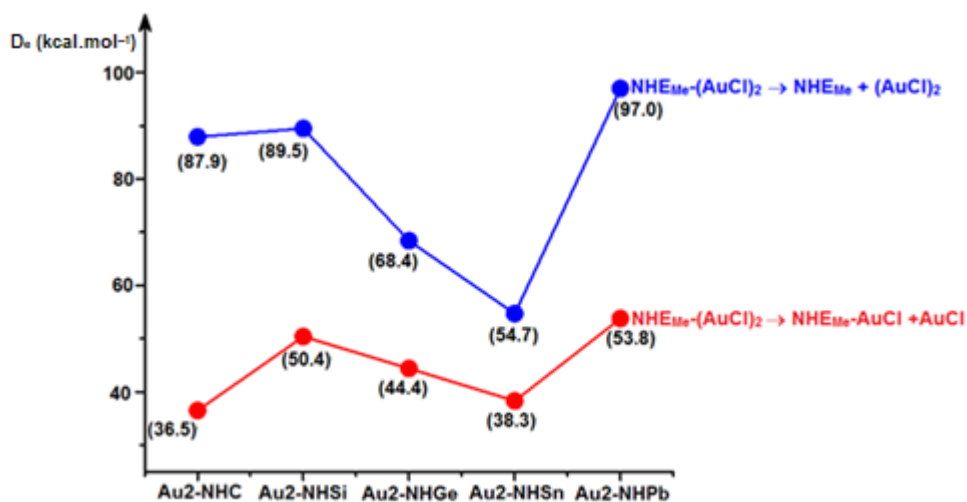
PHỤ LỤC 29

Cấu trúc tối ưu của phức $[\{\text{PtCl-C}_9\text{H}_6\text{NO}\}_2\text{-NHX}_{\text{Ph}}]$ tại mức BP86/SVP. Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là $^\circ$. Tính BDE, D_e (kcal.mol^{-1}) của phức $[\{\text{PtCl-C}_9\text{H}_6\text{NO}\}_2\text{-NHX}_{\text{Ph}}]$ với X là C đến Ge, tại mức BP86/TZVPP//BP86/SVP.



PHỤ LỤC 30

Giản đồ năng lượng phân ly liên kết, khi xét D_e [kcal.mol^{-1}] (màu xanh) và không xét (màu đỏ) đến tương tác của các nhóm phân tử trong hệ phức $[(\text{AuCl})_2\text{-NHE}_{\text{Me}}]$ **Au2-NHE** với E là C đến Pb tại mức BP86/TZVPP//BP86/SVP level.



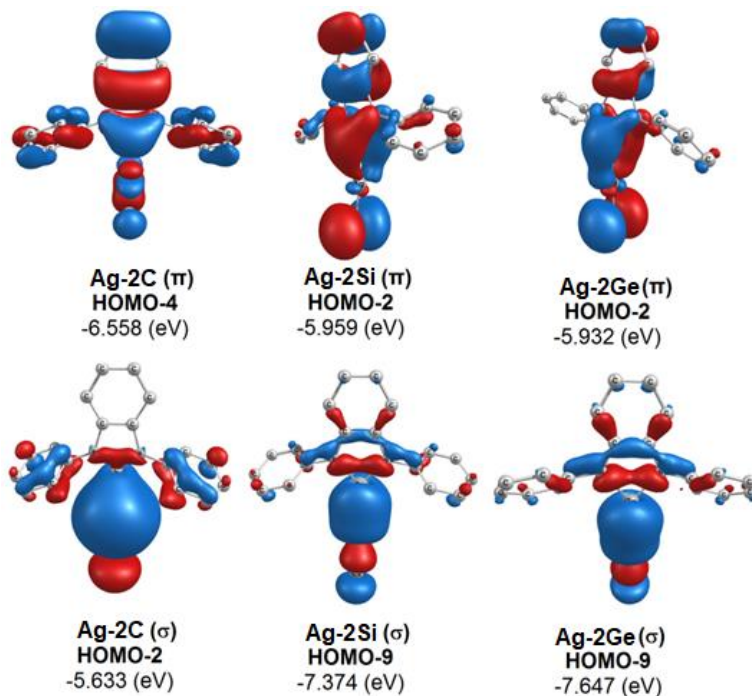
PHỤ LỤC 31

Phân tích NBO của phức $[\text{NHX}_{\text{Ph}}\text{-AgCl}]$ (**Ag-2X**) và $[(\text{NHX}_{\text{Ph}})_2\text{-(AgCl)}_2]$ (**Ag-2X**)₂ với các liên kết Wiberg (WBI) và điện tích một phần tự nhiên (NPA) ở mức lý thuyết BP86 /TZVPP//BP86/SVP. Các điện tích một phần, q, được tính bằng electron.

Hợp chất	Liên kết	WBI	q[AgCl]	Nguyên tử	NPA
Ag-2C	C1-Ag	0,22	-0,23	Ag	0,36
	C1-N1	0,32		C1	0,22
	C1-N2	0,32		N1; N2	-0,33
	Ag-Cl	0,31		Cl	-0,59
Ag-2Si	Si-Ag	0,15	-0,33	Ag	0,24
	Si-N1	0,44		Si	1,15
	Si-N2	0,44		N1; N2	-0,72
	Ag-Cl	0,33		Cl	-0,57
Ag-2Ge	Ge-Ag	0,20	-0,30	Ag	0,29
	Ge-N1	0,37		Ge	1,07
	Ge-N2	0,37		N1; N2	-0,68
	Ag-Cl	0,31		Cl	-0,57
(Ag-2C)₂	(C1-Ag) ₂	0,23	-0,44	Ag-bis	0,40
	(C1-N1) ₂	0,33		(C1)bis	0,20
	(C1-N2) ₂	0,33		N1; N2	-0,34
	(Ag-Cl) ₂	0,30		Cl	-0,62
(Ag-2Si)₂	(Si-Ag) ₂	0,20	-0,33	Ag	0,30
	(Si-N1) ₂	0,45		Si/Si	1,18
	(Si-N2) ₂	0,45		N1; N2	-0,75
	(Ag-Cl) ₂	0,32		Cl	-0,50
(Ag-2Ge)₂	(Ge-Ag) ₂	0,22	-0,31	Ag	0,35
	(Ge-N1) ₂	0,40		Ge/Ge	1,10
	(Ge-N2) ₂	0,40		N1; N2	-0,70
	(Ag-Cl) ₂	0,32		Cl	-0,51

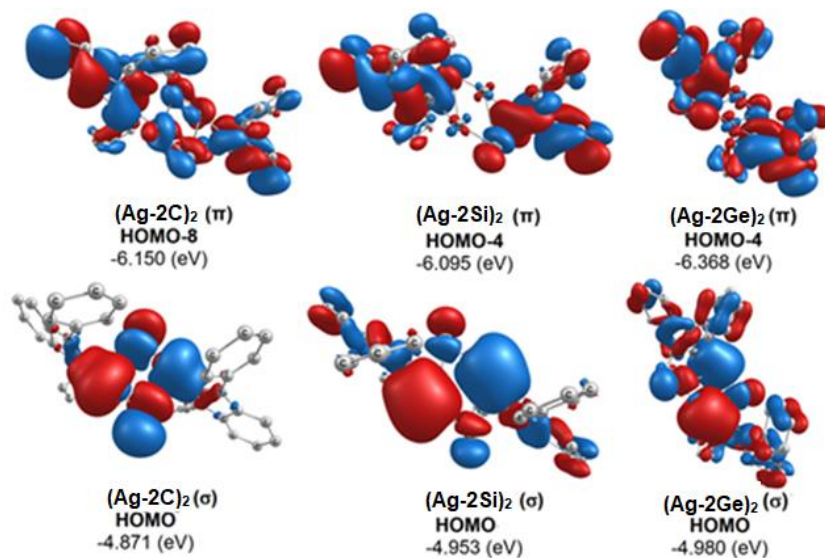
PHỤ LỤC 32

Các orbital phân tử và mức năng lượng orbital của σ và π của các phức tetrylene đơn nhân $[\text{NHX}_{\text{Ph}}\text{-AgCl}]$ (**Ag-2X**) (X là C, Si, Ge) ở mức lý thuyết BP86/TZVPP.



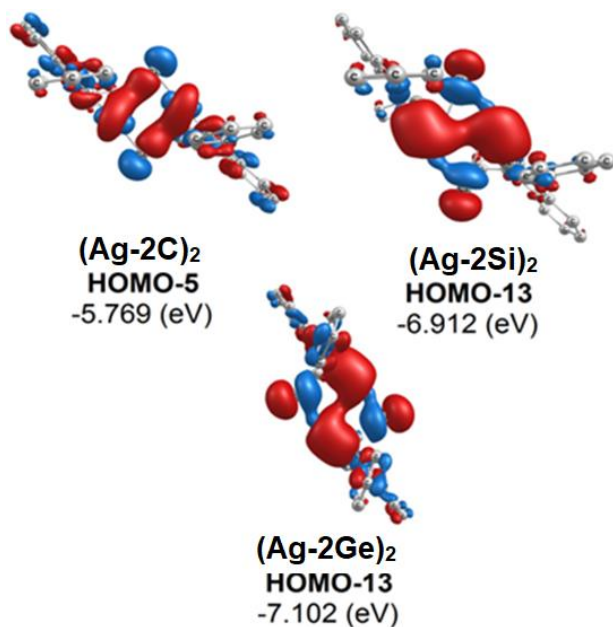
PHỤ LỤC 33

Các orbital phân tử và mức năng lượng orbital của σ và π MO của các phức tetrylene đa nhân $[(\text{NHX}_{\text{Ph}})_2\text{-(AgCl)}_2]$ (**Ag-2X**)₂ (X là C, Si, Ge) ở mức lý thuyết BP86/TZVPP.



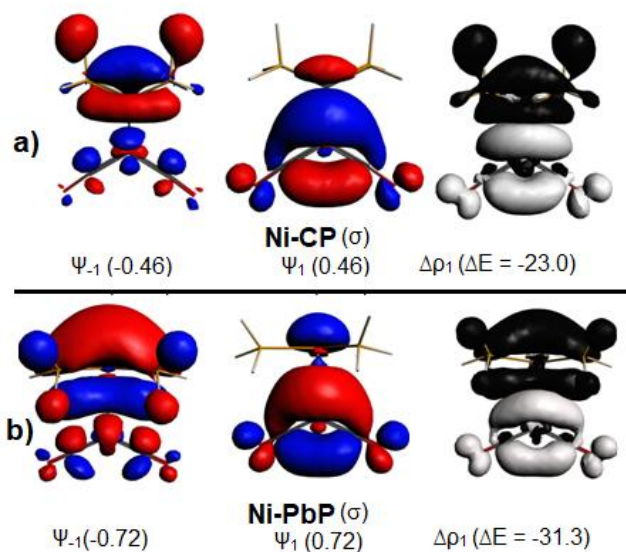
PHỤ LỤC 34

Tương tác giữa các phức đơn nhân trong phức đa nhân $[(\text{NHX}_{\text{Ph}})_2-(\text{AgCl})_2]$ (**Ag-2X**)₂ (X là C, Si, Ge) thông qua orbital phân tử và mức năng lượng tương ứng.



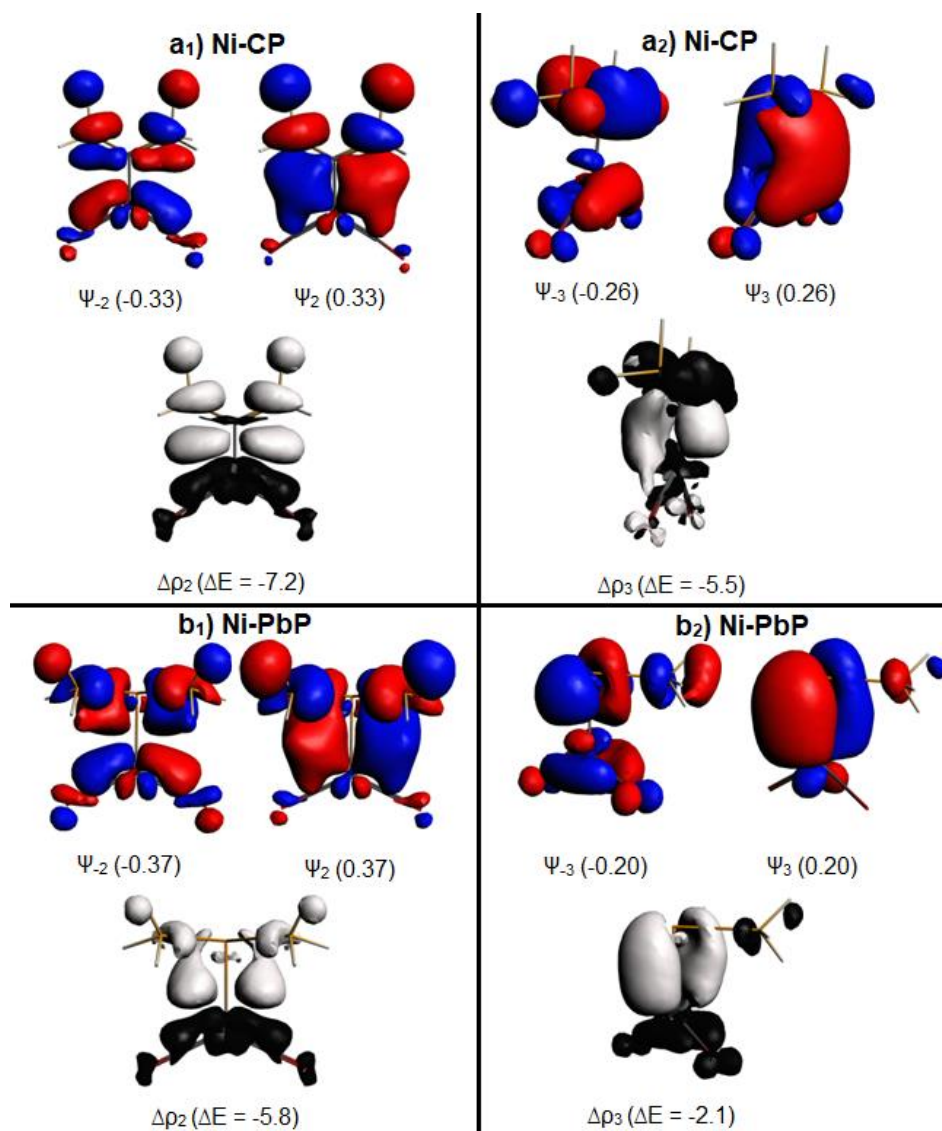
PHỤ LỤC 35

Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k với các giá trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_1$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_σ (kcal.mol⁻¹), mô tả tương tác σ của $\text{Ni}(\text{CO})_2 \leftrightarrow \text{XPh}_3$ (X là C, Pb) tại mức BP86/TZ2P+: (a) $[(\text{CO})_2\text{Ni}-\text{C}(\text{PH}_3)_2]$ (**Ni-CP**); (b) $[(\text{CO})_2\text{Ni}-\text{Pb}(\text{PH}_3)_2]$ (**Ni-PbP**).



PHỤ LỤC 36

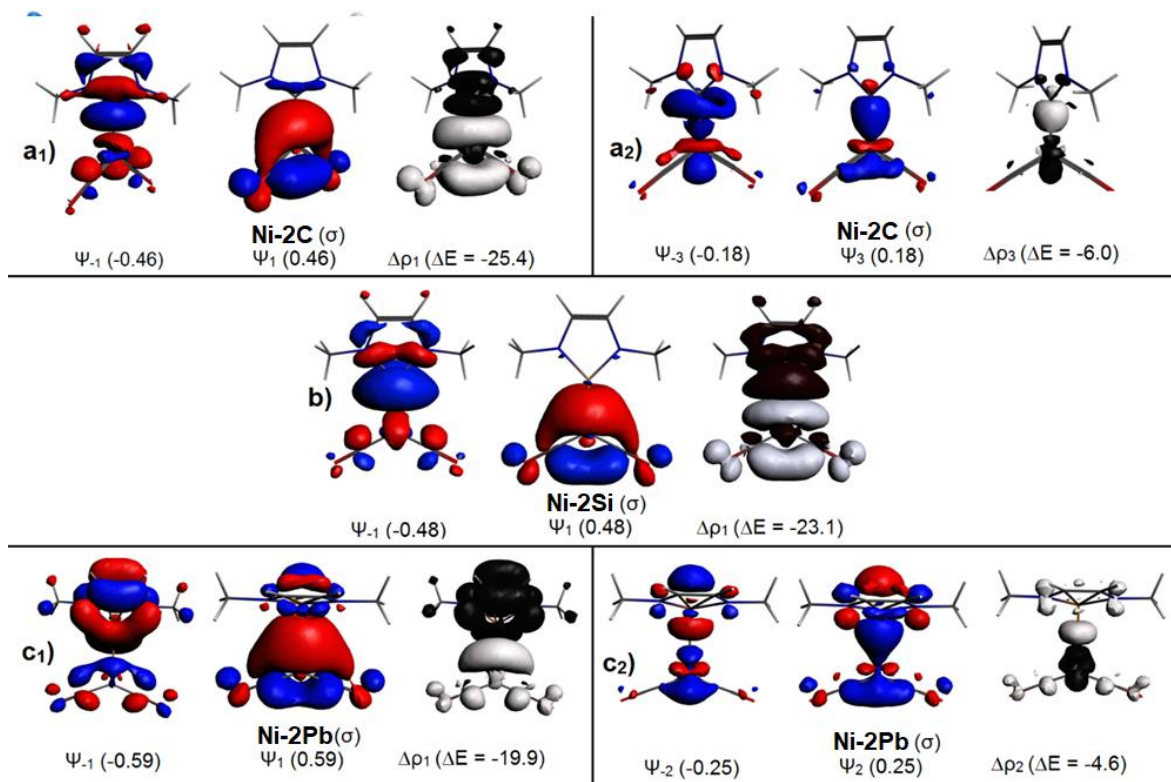
Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k ($k = 2, 3$) với các giá trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_k^{orb} (kcal.mol⁻¹), mô tả tương tác π của $\text{Ni}(\text{CO})_2 \leftrightarrow \text{XPh}_3$ (X là C, Pb) tại mức BP86/TZ2P+: (a₁) **Ni-CP**, (a₂) **Ni-CP**; (b₁) **Ni-PbP**, (b₂) **Ni-PbP**.



PHỤ LỤC 37

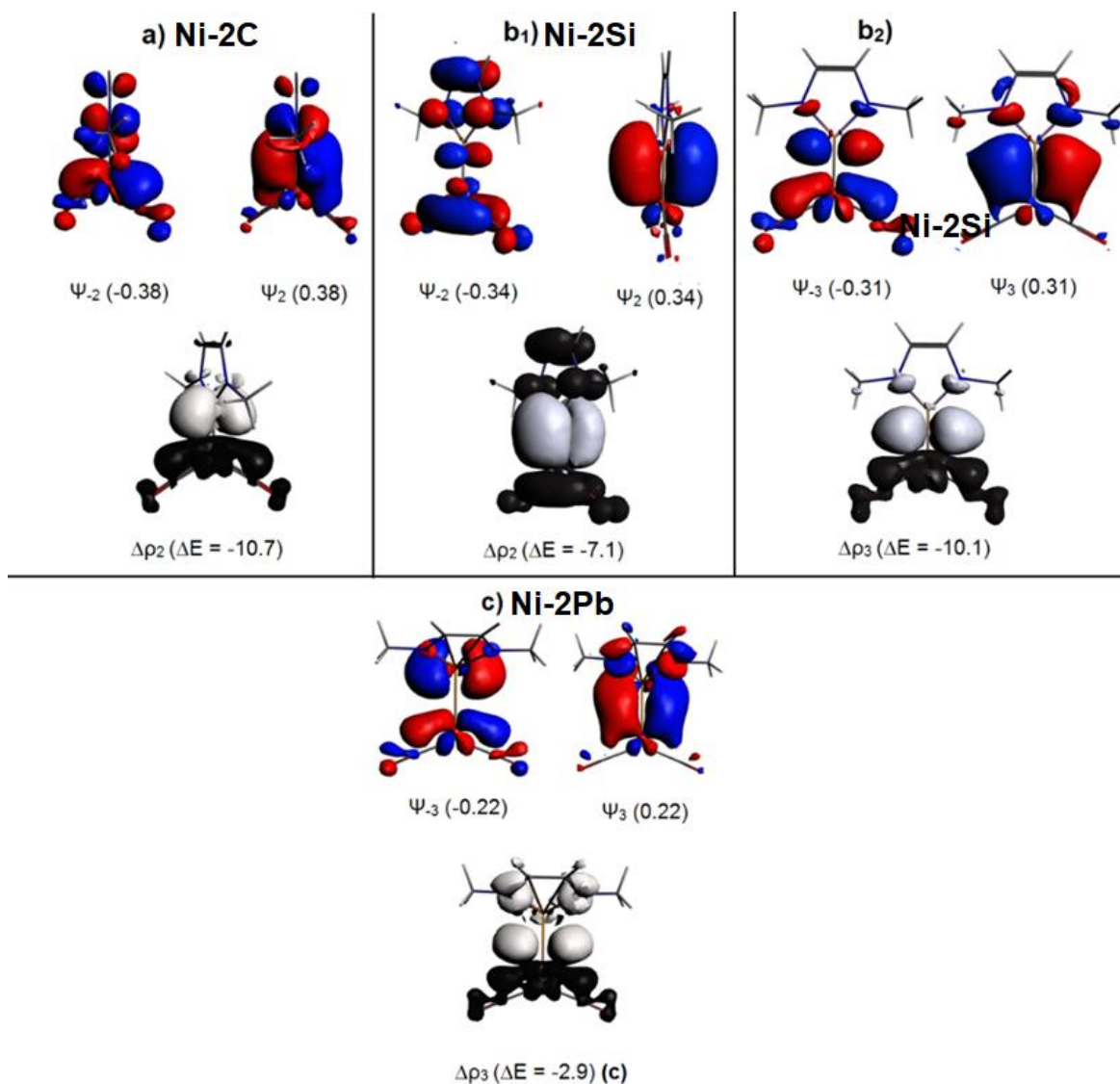
Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k với các giá trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_σ (kcal.mol⁻¹), mô tả tương tác σ của $\text{Ni}(\text{CO})_2 \leftrightarrow \text{NHX}_{\text{Me}}$ (X là C, Si, Pb) tại mức BP86/TZ2P+:

(a₁) **Ni-2C**, (a₂) **Ni-2C**; (b) **Ni-2Si**; (c₁) **Ni-2Pb**; (c₂) **Ni-2Pb**.



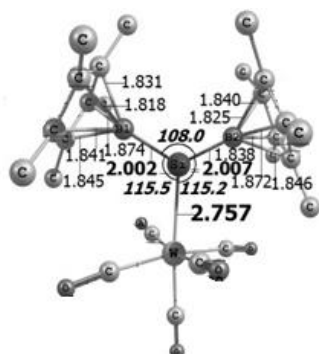
PHỤ LỤC 38

Các NOCV quan trọng của orbital Ψ_{-k} , Ψ_k ($k = 2, 3$) với các giá trị riêng $-v_k$, v_k cùng với mật độ biến dạng liên kết $\Delta\rho_k$, và năng lượng tương tác ổn định orbital ΔE_k^{orb} (kcal.mol⁻¹), mô tả tương tác π của $\text{Ni}(\text{CO})_2 \leftrightarrow \text{NHX}_{\text{Me}}$ (X là C, Si, Pb) tại mức BP86/TZ2P+: (a) **Ni-2C**; (b₁) **Ni-2Si**, (b₂) **Ni-2Si**; (c) **Ni-2Pb**.

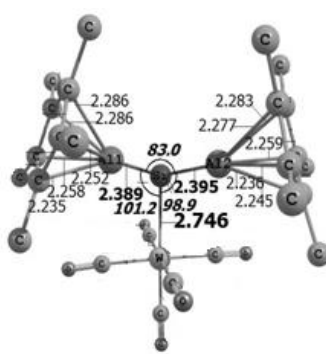


PHỤ LỤC 39

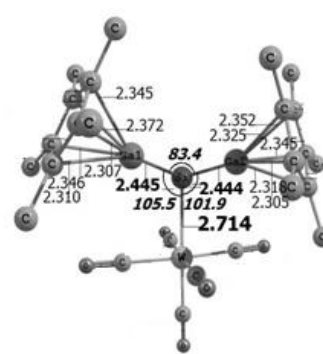
Cấu trúc tối ưu của phức $[W(CO)_5-Si(BCp^*)_2]$ (**W5-SiB**) đến $[W(CO)_5-Si(TlCp^*)_2]$ (**W5-SiTl**) tại mức BP86/TZ2P+. Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là $^\circ$.



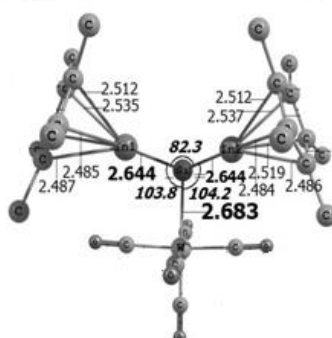
W5-SiB
 $\alpha = 141.3^\circ$



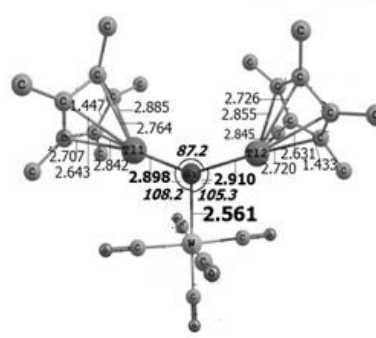
W5-SiAl
 $\alpha = 113.6^\circ$



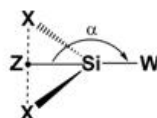
W5-SiGa
 $\alpha = 109.5^\circ$



W5-SiIn
 $\alpha = 107.9^\circ$



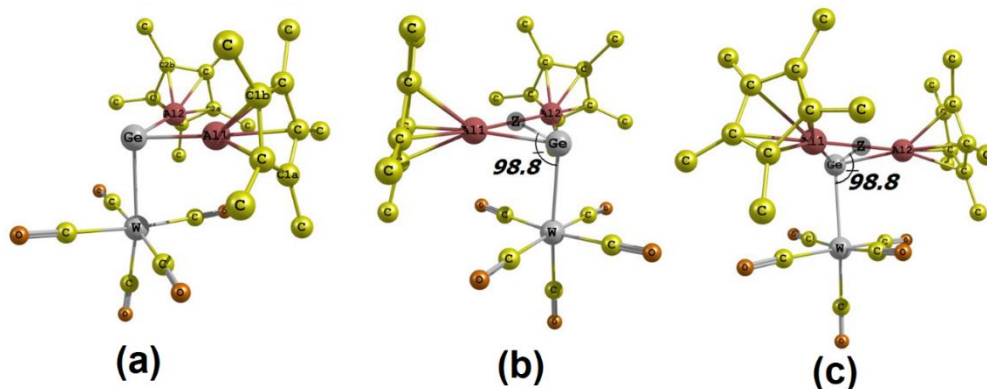
W5-SiTl
 $\alpha = 117.8^\circ$



Góc liên kết α là góc W-Si-Z với Z là trung điểm giữa khoảng cách X-X

PHỤ LỤC 40

Các góc nhìn khác nhau của góc liên kết α trong phức $[(\text{CO})_5\text{W}-\text{Ge}(\text{AlCp}^*))]$ (**W-GeAl**)



PHỤ LỤC 41

Kết quả tính toán EDA-NOCV tại mức lý thuyết BP86/TZVP+ của phức $[(\text{CO})_5\text{W}-\text{Si}(\text{BCp}^*))]$ (**W-SiB**) – $[(\text{CO})_5\text{W}-\text{Si}(\text{TlCp}^*))]$ (**W-SiTl**) tại mức BP86/TZ2P+ sử dụng $[\text{W}(\text{CO})_5]$ và $[\text{Si}(\text{YCp}^*)_2]$ làm các mảnh tương tác với Y là B đến Tl. Các phức phân tích đều thuộc đối xứng C_1 . Năng lượng tính theo đơn vị kcal.mol^{-1} .

Complex	ΔE_{Pauli}	$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	ΔE_{steric}	$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	$\Delta E_{\sigma}^{[b]}$	$\Delta E_{\pi}^{[b]}$	$\Delta E_{\text{rest}}^{[b]}$	ΔE_{prep}	$\Delta E_{\text{int}}^{[c]}$	D_e
W-SiB	121,6	-114,3 (61,5)	7,3	-71,7 (38,5)	-62,8 (87,6)	-6,5 (9,1)	-2,4 (3,3)	20,1	-64,4	44,3
W-SiAl	106,9	-93,4 (58,7)	13,5	-65,6 (41,3)	-54,0 (82,3)	-8,7 (13,3)	-2,9 (4,4)	5,5	-52,1	46,6
W-SiGa	122,9	-106,6 (59,6)	16,3	-72,3 (40,4)	-57,4 (79,4)	-12,4 (17,2)	-2,5 (3,4)	3,2	-55,9	52,7
W-SiIn	122,1	-105,9 (58,7)	16,2	-74,4 (41,3)	-58,8 (79,0)	-12,9 (17,4)	-2,7 (3,6)	9,4	-58,1	48,7
W-SiTl	168,5	-148,5 (61,8)	20,0	-92,0 (38,2)	-67,2 (73,1)	-23,5 (25,5)	-1,3 (1,4)	17,2	-72,1	54,9

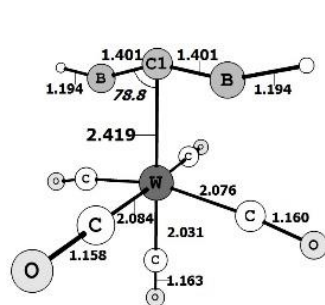
^[a] Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác hấp dẫn, $E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

^[b] Các giá trị trong ngoặc là phần trăm đóng góp vào tổng tương tác orbital $\Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi} + \Delta E_{\text{rest}}$.

^[c] là tỉ lệ phần trăm đóng góp, với tổng năng lượng tương tác nội tại $\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

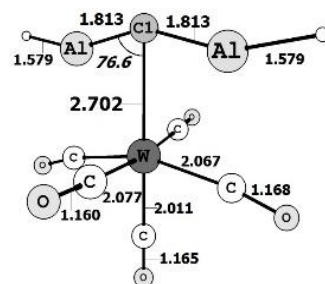
PHỤ LỤC 42

Cấu trúc tối ưu của phức $[W(CO)_5-C(EH)_2]$ (**W-C1E**) (E là B đến Tl) tại mức BP86/TZ2P+. Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là $^\circ$. Năng lượng phân ly liên kết, D_e (kcal.mol $^{-1}$) tính tại mức BP86/TZVPP//BP86/SVP.



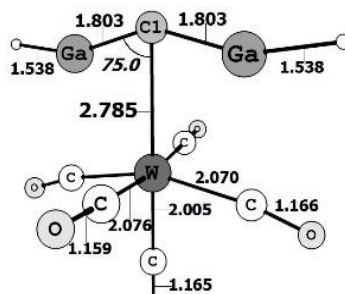
W-C1B

$D_e = 41.6$



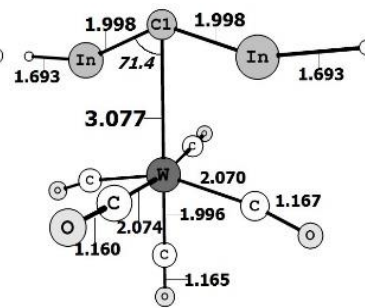
W-C1Al

$D_e = 52.6$



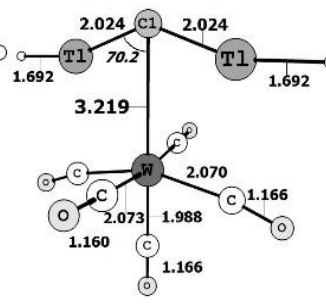
W-C1Ga

$D_e = 44.4$



W-C1In

$D_e = 41.2$

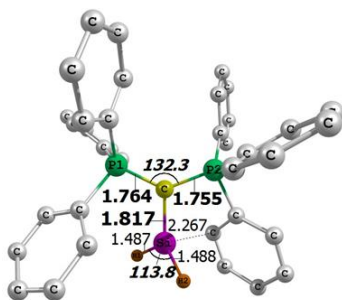


W-C1Tl

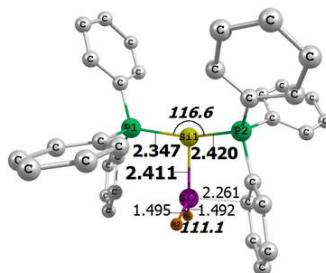
$D_e = 34.5$

PHỤ LỤC 43

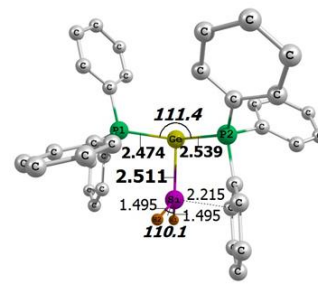
Cấu trúc tối ưu của phức $[\text{H}_2\text{Si}-\text{C}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ đến $[\text{H}_2\text{Si}-\text{Pb}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ tại mức BP86/TZ2P+. Độ dài liên kết đơn vị là Å, góc đơn vị là $^\circ$. Góc liên kết α° là góc SiXZ của phức $[\text{H}_2\text{Si}-\text{X}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ chứa hai mảnh $[\text{SiH}_2]^{2+}$ và $[\text{X}(\text{PPh}_3)_2]$ với Z là trung điểm của khoảng cách P-P.



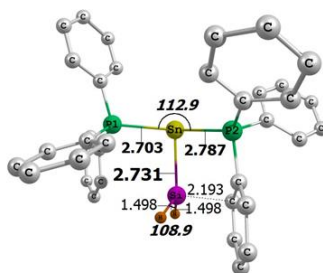
Si-CP; $\alpha^\circ = 177.2$



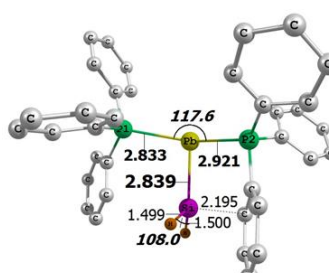
Si-SiP; $\alpha^\circ = 91.1$



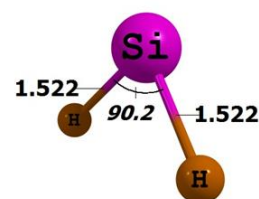
Si-GeP; $\alpha^\circ = 84.0$



Si-SnP; $\alpha^\circ = 79.9$



Si-PbP; $\alpha^\circ = 77.3$



SiH₂²⁺