

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT PHẢN ỨNG CỦA GỐC PROPARGYL (C_3H_3) VÀ NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Trần Hữu Hưng^{1*}, Phạm Văn Tiến², Nguyễn Thị Minh Huệ³

¹Bộ môn Hoá, Trường Đại học Kiến trúc Hà Nội

²Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

³Khoa Hoá học và Trung tâm Khoa học Tính toán- Trường ĐHSPT Hà Nội

Đến Tòa soạn 22-5-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

Abstract

The reaction mechanism of the propargyl radical ($C_3H_3^*$) and water (H_2O) has been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional and the aug-cc-pvtz basis set. The potential energy surface (PES) for the C_3H_3 and H_2O system was also established. Calculated results indicate that products of this reaction can be ($HOCH_2CCH + H$), ($CH\equiv CCH_3 + OH$), ($CH_2=CH-CHO + H$), ($C_2H_4 + HCO$), ($C_2H_5 + CO$), ($CH_2=C=CH_2 + OH$), ($C_2H_2 + CH_2OH$), ($CHCHCHO + H_2$), ($CHCHCHOH + H$), ($CH_3 + CH_2CO$), ($CH_2=C=CHOH+H$). However, the formation of ($CH_2=C=CH_2 + OH$) is the most favorable.

Keywords. Reaction mechanism, propargyl radical, water, density functional theory.

1. MỞ ĐẦU

Trong hệ đốt cháy hidrocarbon cũng như nhiên liệu hóa thạch đã hình thành các hidrocarbon thơm đa vòng và gốc propargyl (C_3H_3) được cho là có vai trò quan trọng trong quá trình hình thành các hidrocarbon thơm đó [1]. Hiện nay có một số công trình nghiên cứu thực nghiệm phản ứng của C_3H_3 với C_3H_3 , O, NO_2 [1-3]. và một số công trình nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng của gốc C_3H_3 [4, 5] đã được công bố. Các kết quả đều chỉ ra rằng gốc C_3H_3 có khả năng phản ứng cao và đa dạng. Nước là hợp chất phổ biến trong khí quyển và được hình thành trong hầu hết của quá trình đốt cháy các chất hữu cơ. Đã có nhiều nghiên cứu của nước với các gốc tự do như: CCl_2 , CH, C_2H , CCl, C_2F ... [6-9] nhưng chưa thấy công trình nào công bố kết quả nghiên cứu lý thuyết cũng như thực nghiệm phản ứng của gốc C_3H_3 với H_2O . Do vậy việc nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng của C_3H_3 với H_2O không những mở rộng hiểu biết về khả năng phản ứng gốc (C_3H_3) mà còn giải thích được sự hình thành các sản phẩm trong quá trình chuyển hóa từ C_3H_3 .

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Cấu trúc hình học của các chất phản ứng, các chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và các sản phẩm đều được tối ưu theo phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức B3LYP/aug-cc-pvtz [10]. Trong đó

trạng thái chuyển tiếp đúng được xác thực bằng việc phân tích tần số dao động, tọa độ thực (IRC) của phản ứng, tần số dao động và tọa độ thực của phản ứng sẽ cho biết sự thay đổi về cấu trúc hình học từ chất đầu đến chất cuối, trên cơ sở đó rút ra kết luận trạng thái chuyển tiếp cần tìm có chính xác hay không. Ngoài ra độ nhiễu spin (s^2) cũng được xem xét. Năng lượng điểm đơn cũng được tính với bộ hàm cơ sở B3LYP/aug-cc-pvtz, đây là bộ hàm có tính chính xác độ tin cậy cao. Từ các kết quả nhận được sẽ xác định cấu trúc, năng lượng, tính các thông số nhiệt động ở 298 K, áp suất 1 atm [11] và thiết lập bề mặt thế năng của hệ. Các tính toán được thực hiện trên phần mềm Gaussian 03 [12].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Dự đoán khả năng phản ứng

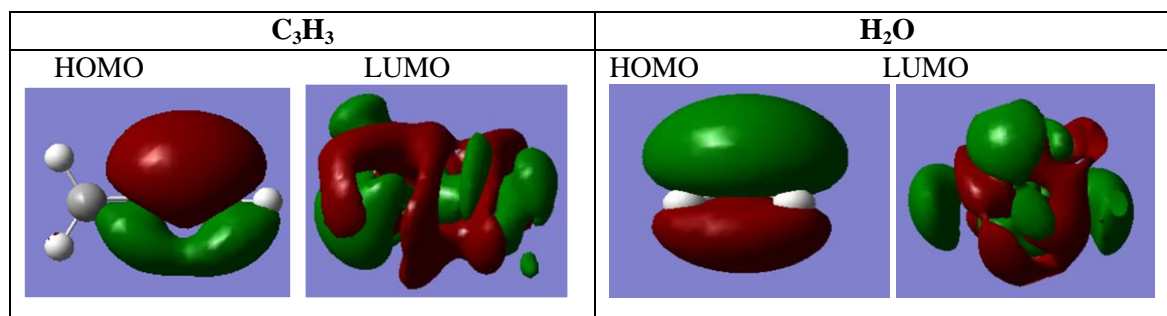
Để sơ bộ dự đoán hướng phản ứng ưu tiên trong hệ C_3H_3 và H_2O (căn cứ vào giá trị năng lượng tương đối ΔE), chúng tôi đã tính và phân tích năng lượng của các obitan phân tử (MO), một số kết quả được đưa ra ở bảng 1.

Áp dụng lý thuyết obitan phân tử biên FMO (frontier molecular orbital) và kết quả tính ở bảng cho thấy, giá trị ΔE nhỏ nhất ứng với mức năng lượng LUMO α của H_2O và HOMO α của gốc C_3H_3 [14]. Do đó, khi phản ứng xảy ra thì mật độ electron

sẽ dịch chuyển từ gốc C_3H_3 sang phân tử H_2O . Hình ảnh các orbital biên được biểu diễn ở hình 1.

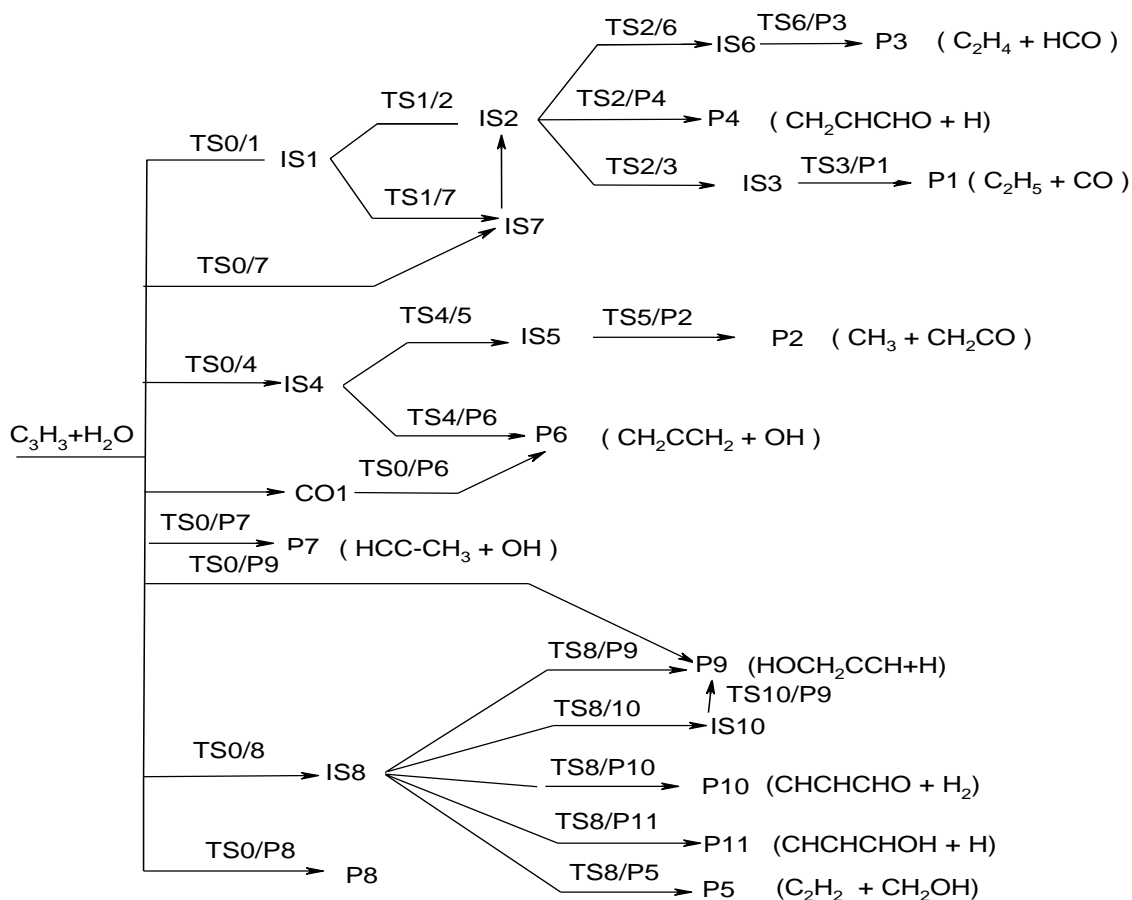
Bảng 1: Giá trị năng lượng của HOMO và LUMO ở B3LYP/aug-cc-pvtz

	E (HOMO) (hatee)	E (LUMO) (hatee)	$\Delta E(\text{LUMO-HOMO})$ (hatee)
C_3H_3	-0,22261 (HOMO α)	-0,00742 (LUMO α)	$C_3H_3(\alpha) - H_2O(\alpha)$
	-0,28553 (HOMO β)	-0,10445 (LUMO β)	$C_3H_3(\beta) - H_2O(\alpha)$
H_2O	-0,32412 (HOMO α)	-0,02506(LUMO α)	$H_2O(\alpha) - C_3H_3(\alpha)$
			$H_2O(\alpha) - C_3H_3(\beta)$



Hình 1: Ảnh các HOMO và LUMO của C_3H_3 và H_2O

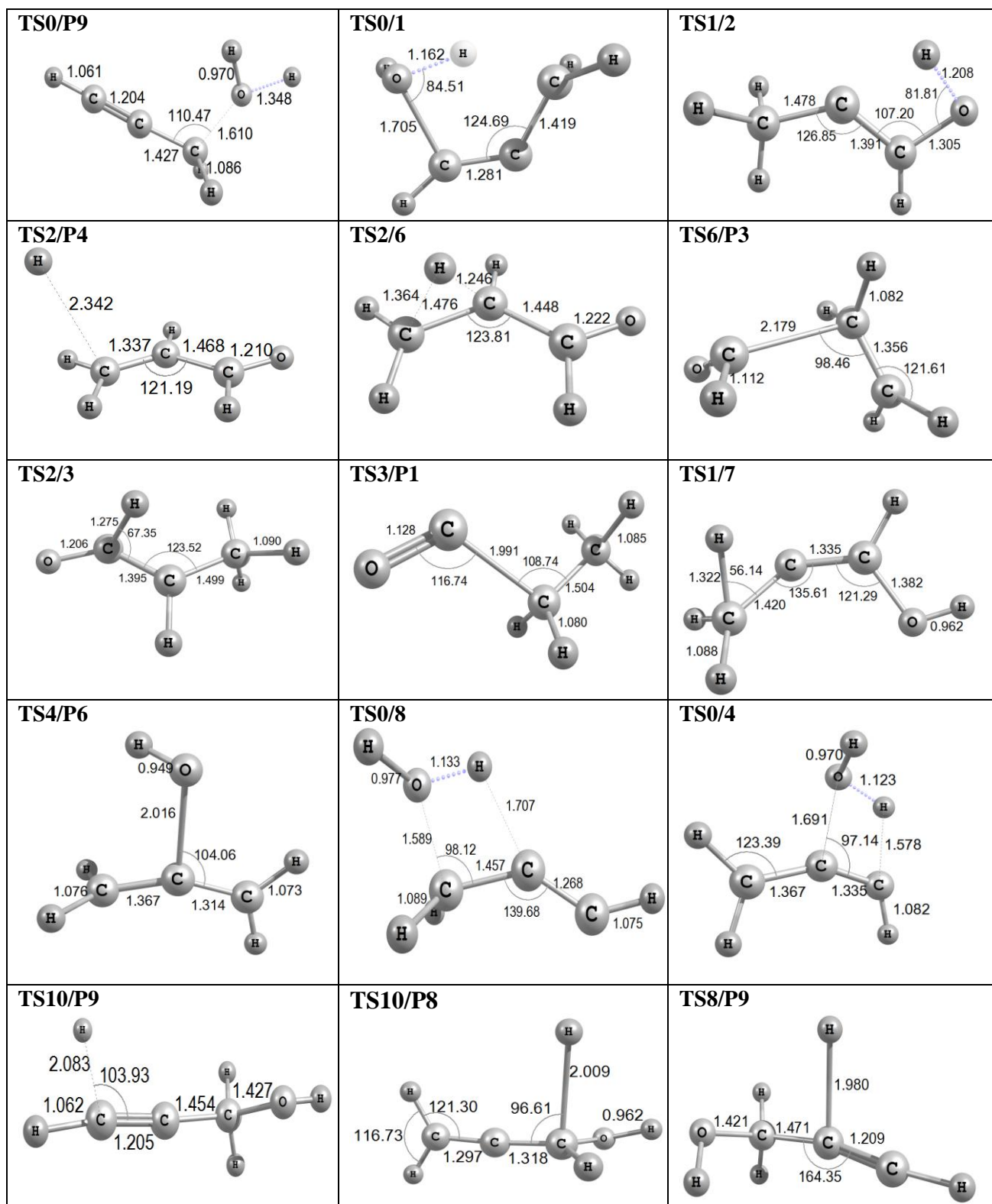
Các hướng phản ứng có thể xảy ra của hệ phản ứng giữa C_3H_3 với H_2O được minh họa trong sơ đồ hình 2.



Hình 2: Sơ đồ cơ chế phản ứng giữa C_3H_3 với H_2O

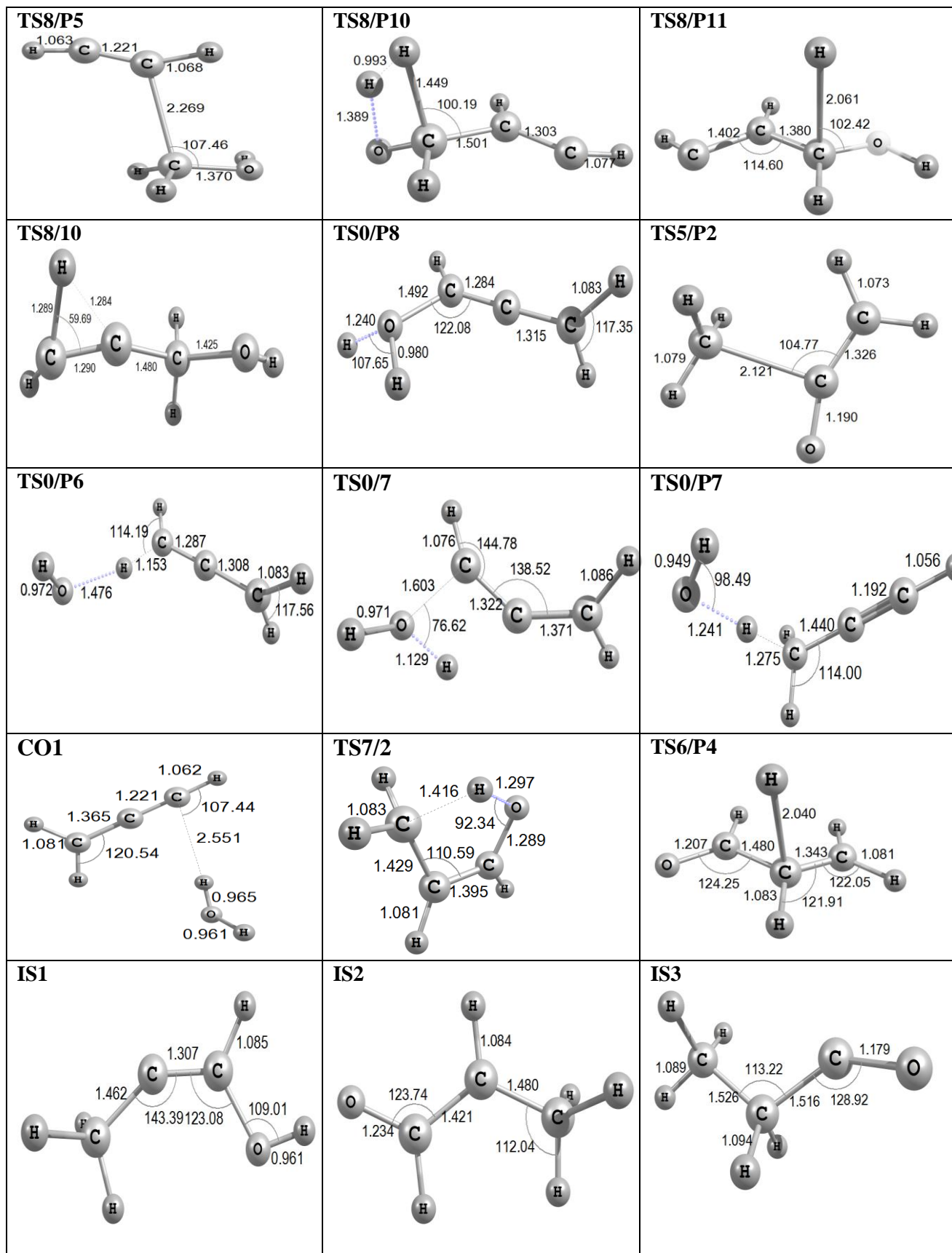
3.2. Cấu trúc hình học

Cấu trúc hình học đã tối ưu hóa của hệ chất phản ứng, hợp chất trung gian (IS) và trạng thái chuyển tiếp (TS) được biểu diễn ở hình 3.



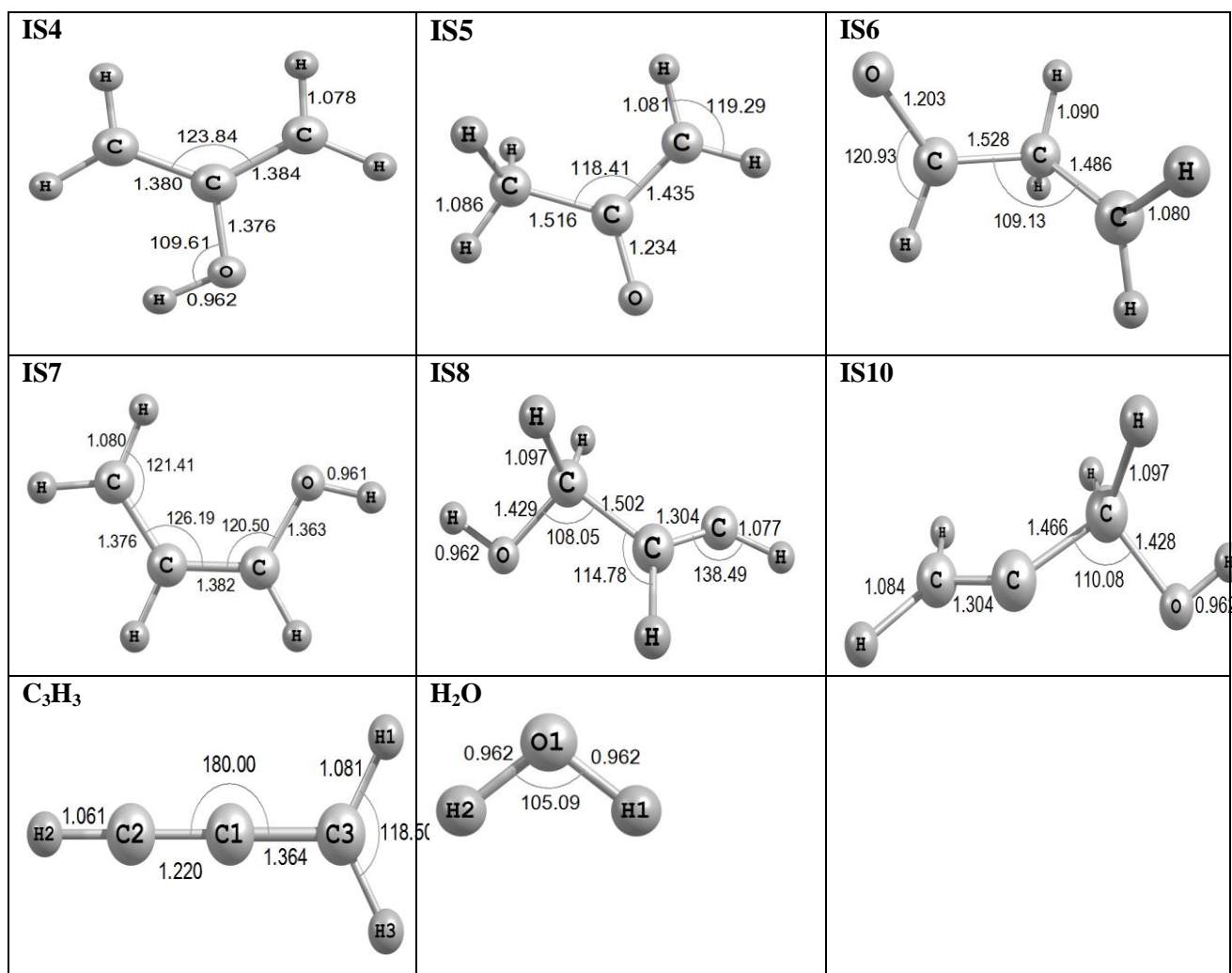
Hình 3: Cấu trúc chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng $C_3H_3 + H_2O$ [Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ($^\circ$), dấu chấm thay cho dấu phẩy chỉ phần thập phân]

(Tiếp theo hình 3)



Hình 3: Cấu trúc chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng $C_3H_3 + H_2O$ [Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ($^\circ$), dấu chấm thay cho dấu phẩy chỉ phần thập phân]

(Tiếp theo hình 3)



Hình 3: Cấu trúc chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng $C_3H_3 + H_2O$ [Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ($^\circ$), dấu chấm thay cho dấu phẩy chỉ phần thập phân]

3.3. Bề mặt thế năng và các thông số nhiệt động

Trên bề mặt thế năng của hệ C_3H_3 và H_2O (hình 4), hệ chất tham gia phản ứng ban đầu được kí hiệu là RA, các sản phẩm kí hiệu là P_i , các hợp chất trung gian được kí hiệu là IS_j , các trạng thái chuyển tiếp được kí hiệu là i/j . Từ kết quả tính năng lượng dao động điểm không và năng lượng điểm đơn xác định được các mức năng lượng tương quan của các cấu trúc so với năng lượng của hệ chất ban đầu tham gia phản ứng $C_3H_3 + H_2O$ (RA) được quy ước bằng 0.

Từ bề mặt thế năng ta nhận thấy, hai con đường qua TS0/P6 và TS0/P7 được hình thành do gốc C_3H_3 tách lấy hydro của phân tử nước hình thành sản phẩm P6 ($CH_2=C=CH_2 + OH$) có năng lượng tương đối là 25,0 kcal/mol và P7 ($CH\equiv C-CH_3 + OH$) có năng lượng tương đối là 28,9 kcal/mol thì sản phẩm P6 dễ được hình thành hơn do có năng lượng tương

đối thấp hơn và đi qua phức chất trung gian ban đầu CO1 có năng lượng rất thấp là -0,8 Kcal/mol.

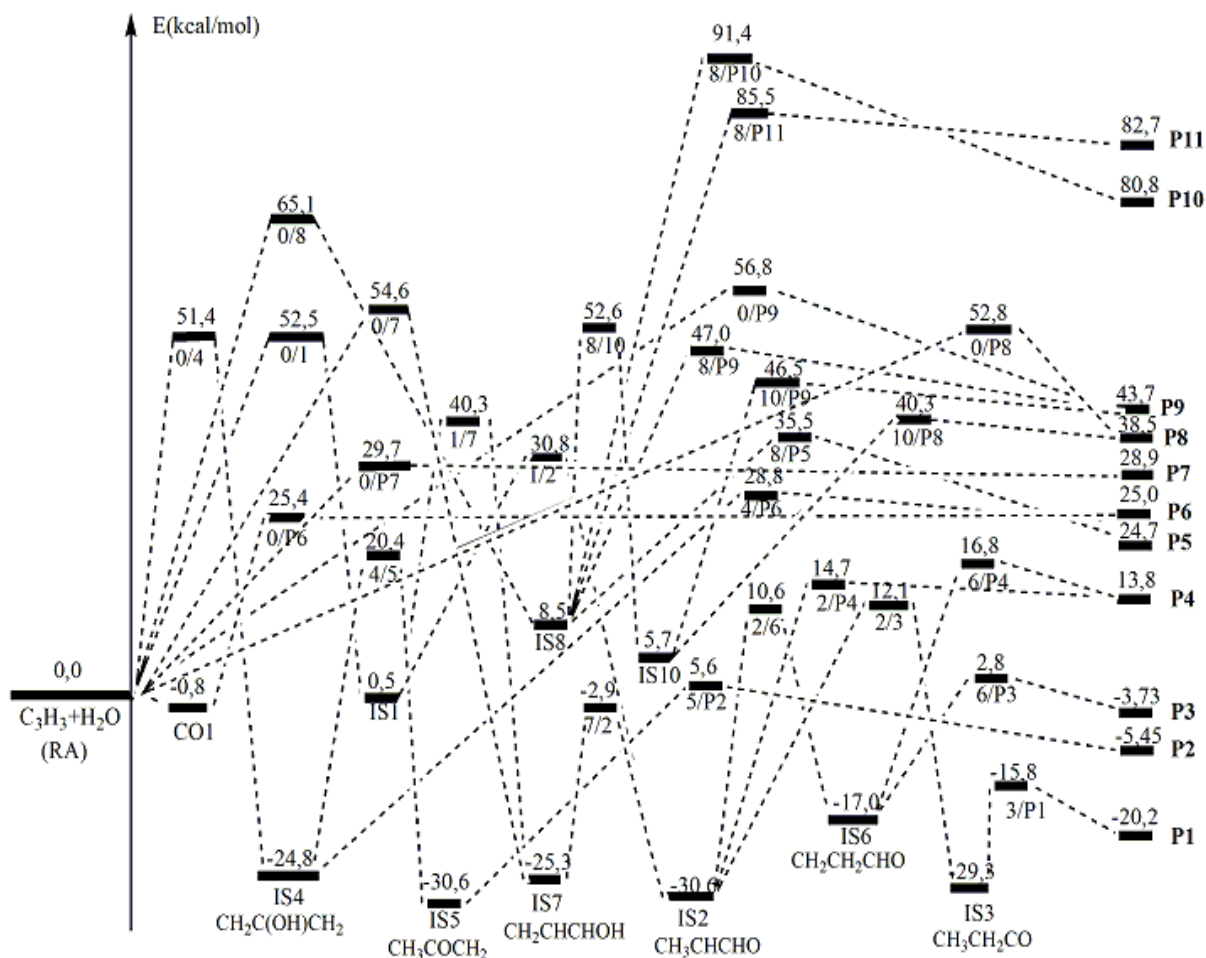
Sản phẩm P8 ($CH_2=C=CHOH+H$) và P9($HOCH_2CCH + H$) được hình thành do gốc C_3H_3 lấy OH của phân tử nước qua TS0/P8 có hàng rào năng lượng tương đối là 52,8 kcal/mol và 56,8 kcal/mol. Trong hai sản phẩm này thì sản phẩm P8 dễ được hình thành hơn do TS0/P8 có năng lượng tương đối thấp hơn TS0/P9 và sản phẩm P8 có năng lượng tương đối là 38,5 kcal/mol thấp hơn sản phẩm P9 có năng lượng tương đối là 43,7 kcal/mol.

Cơ chế cộng H-OH vào vào carbon C1 và C3 của gốc C_3H_3 qua các TS0/8 (+65,1 kcal/mol) tạo thành hợp chất trung gian IS8 (+8,5 kcal/mol), rồi qua các TS8/P9; TS8/P10, TS8/P5 và TS8/P11 thì con đường qua TS8/P5 có năng lượng tương đối thấp nhất nên về mặt động học thì thứ tự sản phẩm ưu tiên là $P5 > P9 > P10 > P11$.

Trong các con đường cộng H-OH vào cacbon C2 và C1 của gốc C_3H_3 qua TS0/4 (+51,4 kcal/mol); vào cacbon C2 và C3 của gốc C_3H_3 qua TS0/1(+52,5 kcal/mol); vào cacbon C1 và C2 của gốc C_3H_3 qua TS0/7(+54,6 kcal/mol); thì con đường qua TS0/4 \rightarrow IS4 \rightarrow TS4/5 \rightarrow IS5 \rightarrow TS5/P2 tạo ra sản phẩm P2 ($CH_3 + CH_2CO$) là dễ hình thành nhất về mặt động học do TS0/4 có năng lượng tương đối

thấp nhất. Con đường qua TS0/1 và TS0/7 hình thành nên các sản phẩm P1 ($C_2H_5 + CO$) (-20,2 kcal/mol); P3($C_2H_4 + HCO$) (-3,73 kcal/mol); và P4 ($CH_2=CHCHO + H$) (13,8 kcal/mol) thì thứ tự ưu tiên $P3 > P1 > P4$.

Các thông số nhiệt động học của các đường phản ứng được tính bằng phương pháp phiếm hàm mật độ và giá trị của chúng được trình bày ở bảng 2.



Hình 4: Bề mặt thế năng của hệ phản ứng giữa C_3H_3 với H_2O

Bảng 2: Giá trị năng lượng các thông số nhiệt động học của hệ C_3H_3 với H_2O ở 298 K, 1atm

Đường phản ứng	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol.K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol) (Thực nghiệm) [13]
P1($C_2H_5 + CO$)	-87,86	+6,04	-86,05	-88,6 \pm 2
P2($CH_3 + CH_2CO$)	-24,35	+3,69	-23,58	
P3 ($C_2H_4 + HCO$)	-18,42	+0,81	-18,17	
P4 ($CH_2=CHCHO + H$)	+71,48	-55,09	+55,04	
P5($C_2H_2 + CH_2OH$)	+106,34	-1,53	+105,88	+112 \pm 2
P6 ($CH_2=C=CH_2 + OH$)	+114,47	15,85	+109,74	+122 \pm 4
P7 ($CH\equiv CCH_3 + OH$)	+123,62	-13,82	+119,49	+127 \pm 3
P8 ($CH_2=C=CHOH+H$)	+173,41	-46,30	+159,60	
P9 ($HOCH_2CCH + H$)	+195,21	-47,90	+180,92	
P10 ($CHCHCHO + H_2$)	+346,49	-26,53	+338,57	
P11 ($CHCHCHOH + H$)	+358,62	-51,71	+343,19	

Kết quả tính ở bảng 2 cho thấy về mặt nhiệt động học thì các phản ứng hình thành sản phẩm theo thứ tự ưu tiên: P1 > P2 > P3 > P4 > P5 > P6 > P7 > P8 > P9 > P10 > P11. Qua so sánh chúng tôi thấy kết quả tính toán ΔH_{298}^0 của 4 đường phản ứng P1, P5, P6 và P7 khá sát thực nghiệm. Từ đó có thể kết luận những kết quả tính toán theo lý thuyết sử dụng phương pháp B3LYP với bộ hàm aug-cc-pvtz là đáng tin cậy.

4. KẾT LUẬN

Đã tối ưu hóa được các cấu trúc hình học của chất phản ứng, hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và các chất sản phẩm của hệ phản ứng C_3H_3 với H_2O bằng phương pháp phiếm hàm mật độ B3LYP với bộ hàm aug-cc-pvtz. Đã thiết lập được bề mặt thế năng, giải thích cơ chế phản ứng của hệ và tính toán được các thông số nhiệt động của 11 sản phẩm. Từ đó cho thấy 11 sản phẩm đều có thể được tạo thành trong đó sản phẩm P6 ($CH_2=C=CH_2 + OH$) đi qua phức chất trung gian CO1 là dễ được tạo thành nhất về mặt năng lượng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Eugene V. Shafir, Irene R. Slagle and Vadim D. Knyarev. *Kinetics and products of the self-reaction of propargyl radicals*, J. Phys. Chem. A, **107(42)**, 8893-8903 (2003).
- Wolf D. Geppert, Arkke J. Eskola, Raimo S. Timonen, and Lauri Halonen. *Kinetics of the reactions of vinyl (C_2H_3) and propargyl (C_3H_3) radicals with NO_2 in the Temperature Range 220-340 K*, J. Phys. Chem. A., **108(19)**, 4232-4238 (2004).
- Irene R. Slagle, Grzegorz W. Gmurczyk, Leslie Batt, David Gutman. *Kinetics of reaction between oxygen atoms and propargyl radicals*, Symposium (International) on combustion, **23(1)**, 115-121 (1990).
- Nguyễn Thị Minh Huệ, Đặng Thị Hồng Minh, Phạm Văn Tiến, Trương Thị Cẩm Mai. *Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa gốc propargyl với phân tử oxit bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*, Tạp chí Hoá học, **51(2C)**, 851-856 (2013).
- Andrea Maranzana, Antonius Indarto, Giovanni Ghigo, Glauco Tonachini. *First carbon ring closures started by the combustive radical addition of propargyl to butadiyne*, Combustion and Flame, **160(11)**, 2333-2342 (2013).
- Yunzhen Liu, Zhiqiang Zhang, Linsen Pei, Yang Chen, Congxiang Chen. *Reaction kinetic studies of CCl_2 ($\sim X(0,0,0)$) with C_2H_2 and H_2O molecules*, Chemical Physics., **303(3)**, 255-263 (2004).
- Wang ZX, Huang MB. *Insertion reactions of CCl with NH_3 , H_2O , and CH_4 : a theoretical comparative study on reactivity of CCl and CH*, Journal of molecular structure, **491(1-3)**, 223-229 (1999).
- Wang J, Ding YH, Wu GB, Sun CC. *Gaseous reaction mechanism of C_2F radical with water*, Journal of computational of chemistry, **27(3)**, 363-367 (2005).
- Shaun A. Carl, Hue Minh Thi Nguyen, Rehab Ibrahim M. Elsamra, Minh Tho Nguyen, and Jozef Peeters. *Pulsed laser photolysis and quantum chemical-statistical rate study of the reaction of the ethynyl radical with water vapor*, Journal of Chemical Physics, **122**, 114307 (2005).
- [10]. Frank Jensen; *Introduction to Computational Chemistry*; Second edition; John Wiley & Sons, Ltd (2007).
- Joseph W. Ochterski. *Thermochemistry in Gaussian*, Inc (2003).
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople. Gaussian, Inc, Pittsburgh PA, (2003).
- P. J. Linstrom, and W. G. Mallard, Eds., *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, March 2003*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- Kenichi Fukui. *Frontier molecular orbital theory*, Wiley, London (2005).

Liên hệ: **Trần Hữu Hưng**

Bộ môn Hoá, Trường Đại học Kiến trúc Hà Nội
Km 10, Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội
E-mail: tranhung.dhkt@gmail.com.