

Nghiên cứu lý thuyết cơ chế và động học của phản ứng giữa gốc propargyl (C_3H_3) với nguyên tử hydro (H) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Phạm Văn Tiến

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

Đến Tòa soạn 9-8-2016; Chấp nhận đăng 6-02-2017

Abstract

The reaction mechanism between propargyl radical and hydrogen atom has been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional in conjunction with the 6-311++G(3df,2p) basis set. The potential energy surface (PES) for the $C_3H_3 + H$ system has been established. Our calculations show that the $C_3H_3 + H$ reaction has two main entrance channels: H-abstraction and addition. The H-abstraction reaction pathway with relative energies (kcal.mol^{-1}) is $C_3H_3 + H(0) \rightarrow T0/P11(12.34) \rightarrow HCCCH + H_2(-10.95)$. On the other hand, three addition reaction pathways with relative energies (kcal.mol^{-1}) are found: $C_3H_3 + H(0) \rightarrow H_2CCCH_2(-86.48)$, $C_3H_3 + H(0) \rightarrow H_3CCCH(-87.46)$, and $C_3H_3 + H(0) \rightarrow H_2CCHCH(-26.37)$. From three intermediates above, 10 other products and many isomers are formed. In terms of thermodynamic side, all of 11 products are possible to be produced at the investigated condition, in which the product of (H_2CCC+H_2) is the most favorable. Besides, calculation results of thermodynamics shown that many reaction channels are very close to data of NIST.

Keywords. Reaction mechanism, propargyl radical, H atom, basis sets, DFT, PES.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, cùng với sự phát triển vượt bậc của khoa học và công nghệ, nhiều phản ứng hóa học trong pha khí đã và đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu ngày càng nhiều hơn. Bên cạnh đó, các phần mềm tính toán hóa học lượng tử rất hữu ích trong việc tiến hành các nghiên cứu lý thuyết về cấu trúc phân tử và khả năng phản ứng của các chất, giúp cho các nhà khoa học có thể tiên đoán về khả năng phản ứng trước khi tiến hành thí nghiệm. Trên cơ sở đó, chúng ta có thể giảm thiểu được rất nhiều thí nghiệm dư thừa không cần thiết, giúp tiết kiệm được thời gian, chi phí và những phát sinh không đáng có. Ngoài ra, nhiều thí nghiệm độc hại, nguy hiểm, hoặc điều kiện thực tế không thể tiến hành được thì giờ đây bằng con đường lý thuyết có thể dễ dàng khắc phục được điều đó [14].

Việc nghiên cứu lý thuyết hướng vào phản ứng của các gốc tự do, trong đó có gốc propargyl C_3H_3 , đang là một xu hướng mới [1, 8]. Trong tự nhiên, gốc propargyl được hình thành trong quá trình đốt cháy các nhiên liệu, đặc biệt là các nhiên liệu chứa nhiều chất béo [4, 5]. Bằng sự phân tích cho thấy, gốc propargyl (C_3H_3) và các hidrocarbon thơm đa vòng như benzene, naphtalen, ... đều xuất hiện trong quá trình đốt cháy các nhiên liệu nói trên [16]. Tuy

gốc C_3H_3 chỉ là một sản phẩm trung gian kém bền nhưng lại có vai trò quan trọng, quyết định cơ chế phản ứng và sản phẩm tạo thành [16].

Xét về mặt cấu tạo, C_3H_3 là một gốc tự do còn một electron độc thân nên có khả năng phản ứng cao, nó có thể phản ứng với nhiều gốc tự do và phân tử hay nguyên tử khác trong pha khí. Đặc biệt phản ứng kết hợp giữa gốc propargyl với nguyên tử H sẽ cho ra một số sản phẩm đồng phân của nhau (C_3H_4), đó là những sản phẩm trung gian quan trọng trong quá trình điều chế các hợp chất hydrocarbon mạch thẳng, mạch vòng khác nhau [9]. Vì vậy, việc nghiên cứu phản ứng giữa gốc propargyl với nguyên tử H nhằm xây dựng một cơ chế phản ứng đầy đủ của hệ là rất cần thiết.

Trên thế giới đã có nhiều công trình tính toán lý thuyết về cơ chế và động học của các phản ứng hóa học được công bố [17, 18], điều này cho thấy việc nghiên cứu bằng con đường lý thuyết rất có tính khả thi, nó không những kiểm định lại những kết quả thực nghiệm mà còn định hướng cho nghiên cứu thực nghiệm được dễ dàng và chính xác hơn [20]. Những thành công của nhiều nghiên cứu lý thuyết trước đây sẽ là tiền đề và là cơ sở khoa học vững chắc cho việc nghiên cứu và tính toán lý thuyết cho hệ phản ứng giữa C_3H_3 với nguyên tử H.

Kết quả nghiên cứu lý thuyết trên cơ sở kết quả

thực nghiệm đã có [9] về cơ chế phản ứng của hệ C_3H_3+H được trình bày chi tiết trong bài báo này.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Bằng việc sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) [14], chúng tôi đã tối ưu cấu trúc hình học của các chất phản ứng, các chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và các sản phẩm của hệ phản ứng $C_3H_3 + H$. 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. Bên cạnh đó, năng lượng điểm đơn của tất cả các chất đều được tính ở mức CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-311++G(3df,2p). Năng lượng tương quan của mỗi cấu tử được hiệu chỉnh đối với các năng lượng dao động điểm không. Các bước không có hàng rào năng lượng được kiểm tra bằng thủ tục tính đường cong thế năng ở cùng mức lý thuyết dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng thái cân bằng với bước nhảy 0,1 Å. Các cấu tử tìm thấy được tiến hành phân tích tần số dao động để tìm ra sự phù hợp của cấu trúc. Từ các kết quả nhận được sẽ xác định cấu trúc, năng lượng, các thông số nhiệt động và thiết lập bề mặt thế năng của hệ. Hằng số tốc độ phản ứng được tính ở áp suất thường (1 atm) trong khoảng nhiệt độ từ 300 K đến 2000 K theo lý thuyết RRKM, ứng với công thức tính hằng số tốc độ như sau:

$$k(T) = \frac{1}{hQ_v Q_r} \int_{E_0}^{\infty} dE \sum_{J=0}^{\infty} \frac{(2J+1)G^*(E, J)e^{-E/k_B T}}{1 + k(E, J)/\omega} \quad (1)$$

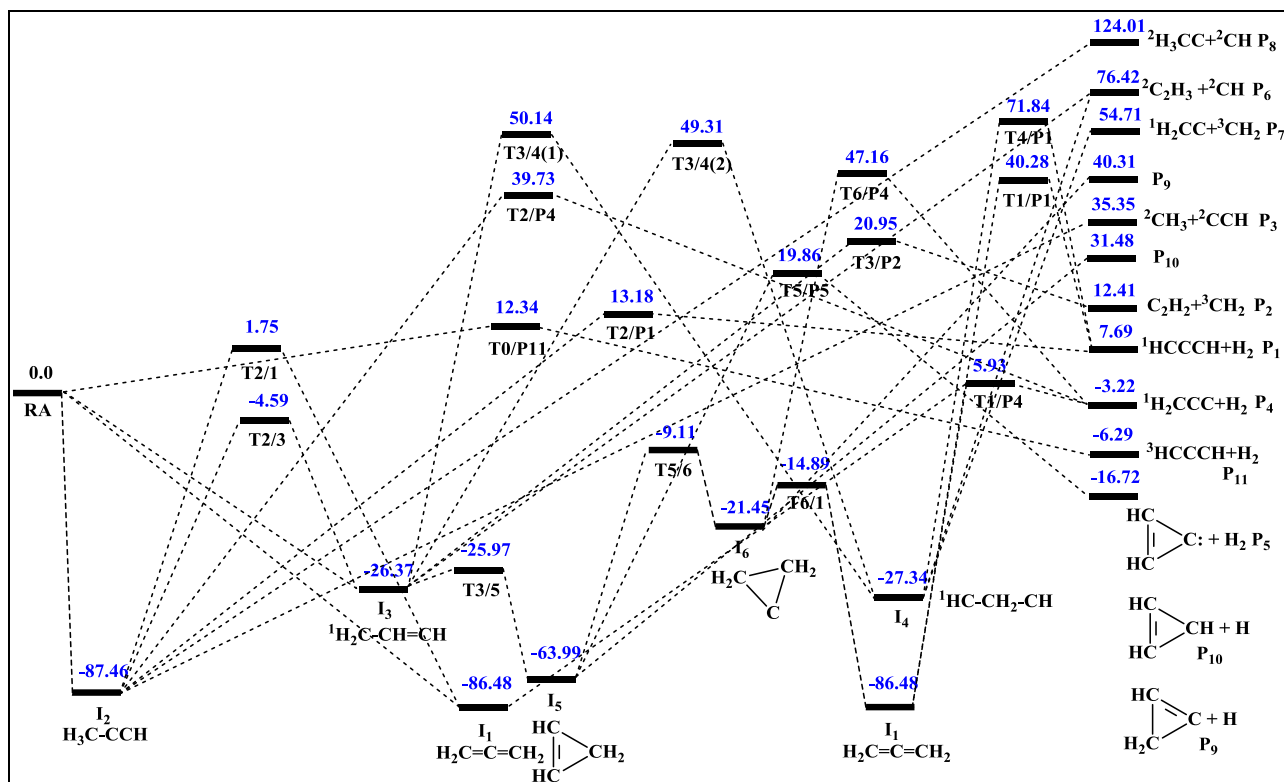
Trong đó: $k(T)$ là hằng số tốc độ phản ứng, h là hằng số Planck; Q_r , Q_v là hàm phân bố năng lượng quay, dao động; E_0 là năng lượng hoạt hóa của phản ứng; J là số lượng tử; ω là tần số va chạm; $k(E, J)$ là hằng số tốc độ phản ứng vi cổ điển. Việc tính hằng số tốc độ theo RRKM [29] được thực hiện bằng việc giải các phương trình master bởi phần mềm Chemrate [28] và Variflex [30]. Các tính toán hóa học lượng tử được thực hiện trên phần mềm Gaussian 09 [15].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

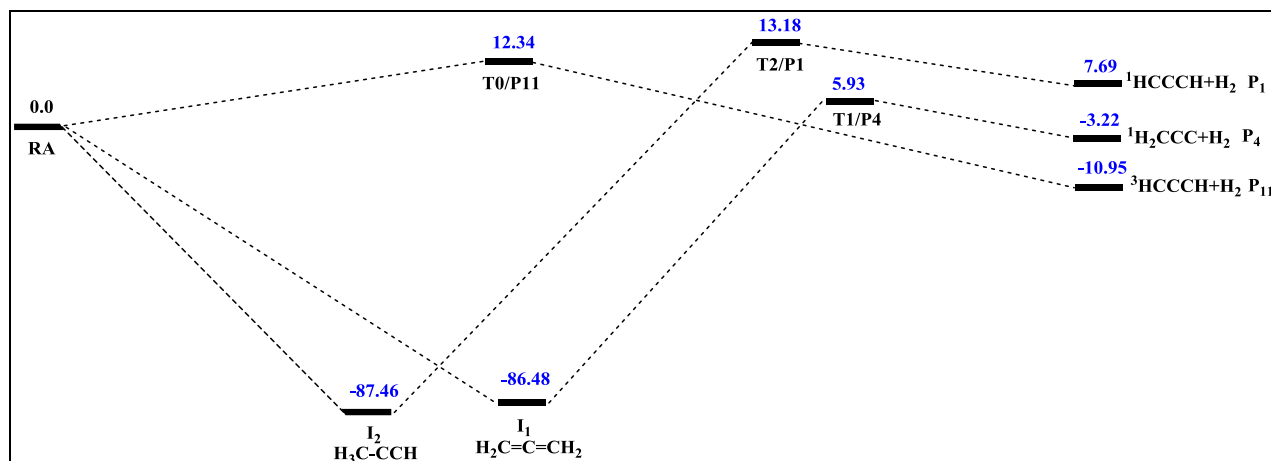
3.1. Cấu trúc hình học và bề mặt thế năng

Trên bề mặt thế năng của hệ $C_3H_3 + H$ (hình 1), hệ chất tham gia phản ứng ban đầu ký hiệu là RA; 11 sản phẩm tạo thành được ký hiệu là P_x ($x = 1$ đến 11); có 13 cấu trúc cực tiểu trung gian được ký hiệu là I_y ($y = 1$ đến 13) và 18 cấu trúc trạng thái chuyển tiếp được ký hiệu là Ta/b, với a, b là các cực tiểu, chất phản ứng hoặc sản phẩm phản ứng.

Các đường phản ứng có hàng rào năng lượng cao (hình 1) sẽ được lược bỏ bớt, vì sự đóng góp của chúng vào sản phẩm phản ứng là không đáng kể. Các đường phản ứng còn lại (hình 2) sẽ được sử dụng để tính động học của phản ứng.



Hình 1: Bề mặt thế năng chi tiết của hệ phản ứng giữa C_3H_3 với H



Hình 2: Các đường phản ứng chính của hệ phản ứng $C_3H_3 + H$

3.2. Phân tích các đường phản ứng

Kết quả tính năng lượng dao động điểm không và năng lượng điểm đơn giúp ta xác định được các mức năng lượng tương quan của các cấu trúc so với mức năng lượng của hệ chất tham gia phản ứng ban đầu C_3H_3+H (RA) được qui ước bằng 0.

Từ bề mặt thế năng (PES) nhận thấy, giữa gốc C_3H_3 và nguyên tử H có thể xảy ra phản ứng theo hướng tách nguyên tử H của gốc C_3H_3 hoặc theo hướng cộng hợp hai chất với nhau.

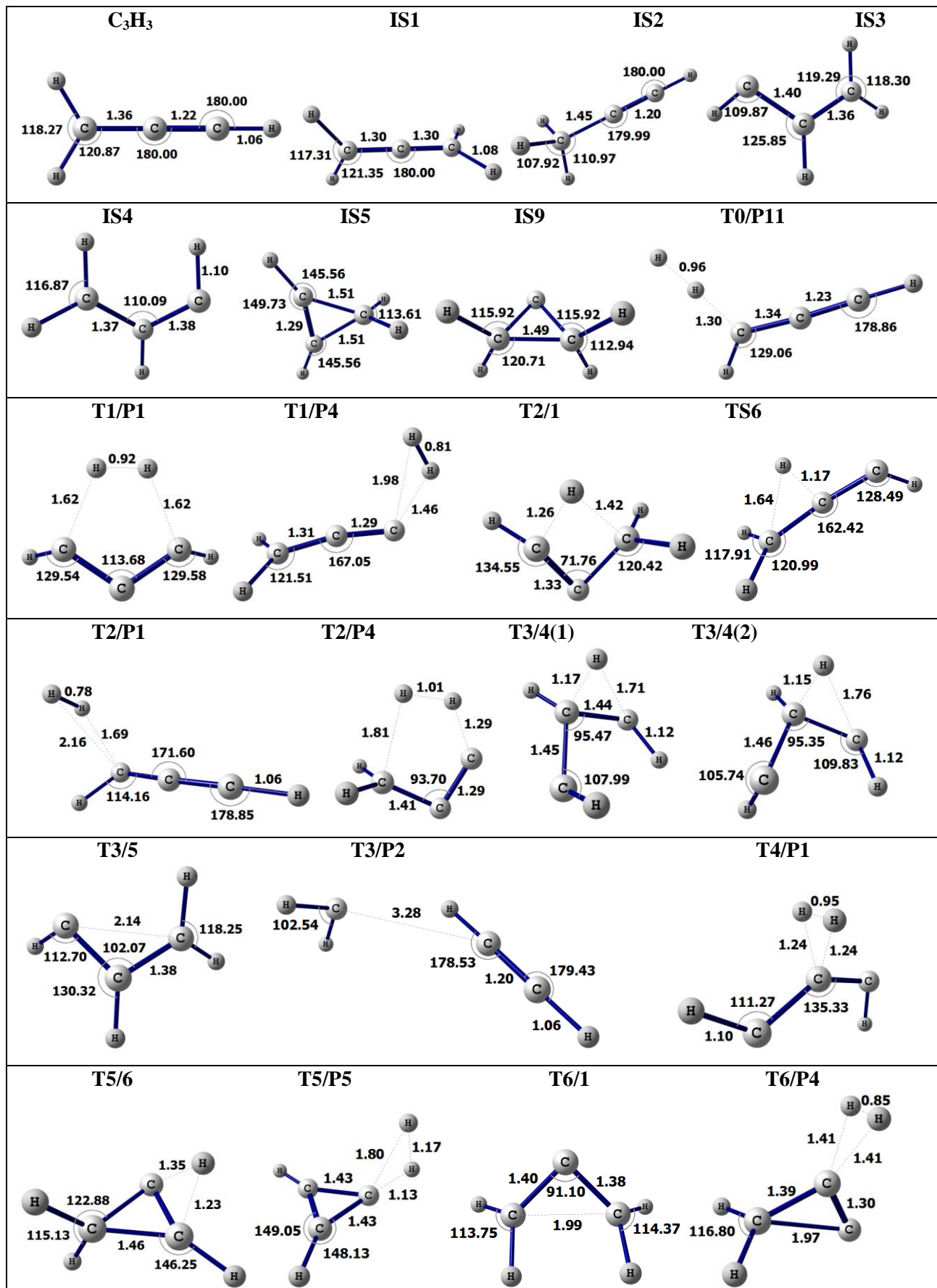
3.1. Phản ứng theo hướng tách nguyên tử H

Chỉ có duy nhất một khả năng tách nguyên tử H từ gốc propargyl $H_2C_{(1)}=C_{(2)}=C_{(3)}H$. Khi nguyên tử H tấn công vào đầu của gốc propargyl thông qua trạng thái chuyển tiếp T0/P11 có hàng rào năng lượng là 12,34 kcal/mol sẽ hình thành sản phẩm trực tiếp là P11 ($HCCCH + H_2$) ứng với năng lượng tương quan -10,95 kcal/mol. Trong cấu trúc T0/P11, nguyên tử H gắn với nguyên tử cacbon thứ nhất (C_1) của gốc propargyl đang bị tách ra ứng với chiều dài liên kết là 1,30 Å, hai nguyên tử H tự do đang dần hình thành liên kết ở khoảng cách 0,96 Å, khoảng cách này sẽ được rút ngắn xuống còn 0,74 Å trong sản phẩm của phân tử H_2 . Sau khi nguyên tử H thứ nhất được tách ra, góc liên kết tạo bởi nguyên tử H còn lại với hai nguyên tử cacbon liền kề nó $\angle HC_1C_2$ đã có sự thay đổi nhẹ từ $120,87^\circ$ lên $128,41^\circ$, đồng thời góc liên kết $\angle HC_3C_2$ cũng có sự thay đổi đáng kể từ 180° xuống còn $128,29^\circ$; trong khi đó góc liên kết $\angle C_1C_2C_3$ cũng được bẻ cong về góc $164,61^\circ$. Những thay đổi đó hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của phân tử sản phẩm $HCCCH$, vì trong phân tử này còn 2 electron tự do chưa tham gia liên kết, chúng có thể ở 2 orbital khác nhau hoặc trên cùng một orbital của 2 nguyên tử cacbon C_1 và C_3 [18]. Như vậy, nếu xét theo khía cạnh năng lượng thì khả năng tách, đi qua

trạng thái chuyển tiếp T0/P11 (12,34 kcal/mol), sẽ khó khăn hơn so với đa số trường hợp phản ứng kết hợp giữa C_3H_3 với H. Tuy nhiên, nếu đứng trên phương diện nhiệt động học thì sản phẩm P11 (-10,95 kcal/mol) được tạo ra theo khả năng tách lại bền vững hơn so với nhiều sản phẩm được tạo ra theo hướng cộng hợp.

3.2. Phản ứng theo hướng cộng hợp.

Gốc C_3H_3 và nguyên tử H có thể cộng hợp trực tiếp với nhau theo 3 hướng khác nhau mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp nào để tạo thành các sản phẩm trung gian IS1, IS2 và IS3 có năng lượng tương quan tương ứng là -86,48 kcal/mol, -86,46 kcal/mol và -26,37 kcal/mol. Trong đó, IS1 có cấu trúc là $H_2C=C=CH_2$ (propadiene) được tạo ra do sự tấn công của nguyên tử H vào nguyên tử cacbon C_3 của gốc propargyl. Tương tự như vậy, IS2 và IS3 có cấu trúc tương ứng là H_3C-CCH (propyne) và $H_2C=CHCH$ được hình thành khi nguyên tử H tấn công vào vị trí tương ứng của 2 nguyên tử cacbon C_1 và C_2 . Trong 3 cấu trúc nêu trên thì IS1 (-86,48 kcal/mol) và IS2 (-87,46 kcal/mol) là 2 cấu trúc bền vững nhất do phân tử có tính đối xứng cao, trong khi đó IS3 (-26,37 kcal/mol) có tính đối xứng giảm đáng kể và ở IS3 còn có 2 electron tự do chưa tham gia liên kết, nên năng lượng tương quan của cấu trúc này cao hơn hẳn so với IS1 và IS2. Từ IS3 có rất nhiều đường khác nhau đi ra sản phẩm, trong đó đa phần các đường phản ứng đều phải trải qua các hàng rào năng lượng rất cao. Cụ thể, đường phản ứng thứ nhất đi qua trạng thái chuyển tiếp T3/4(1) hoặc T3/4(2), có năng lượng tương ứng là 50,14 và 49,31 kcal/mol, để tạo ra sản phẩm trung gian IS4 (27,34 kcal/mol). Từ IS4 bằng việc tách hai gốc tự do CH và CH_2 , không thông qua trạng thái chuyển tiếp, có thể hình thành 2 sản phẩm P6 ($C_2H_3 + CH$) và P7 ($H_2CC + CH_2$). Tuy nhiên, hai sản phẩm này cũng có



Hình 3: Cấu trúc của các chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng C₃H₃ + H
[Độ dài liên kết (Å), góc liên kết (°)]

năng lượng rất cao nên kém bền về mặt nhiệt động. Đường phản ứng thứ 2 đi qua trạng thái chuyển tiếp T3/P2 (20,95 kcal/mol) sẽ hình thành sản phẩm P2 ($C_2H_2 + CH_2$) ứng với mức năng lượng 12,41 kcal/mol. Đường phản ứng thứ 3 không đi qua trạng thái trung gian nào, mà hình thành trực tiếp ra sản phẩm P6. Đường phản ứng còn lại đi qua trạng thái trung gian IS5 và IS6 ứng với 2 trạng thái chuyển tiếp có năng lượng thấp T3/5 (-25,97 kcal/mol) và T5/6 (-9,11 kcal/mol); từ IS5 tuy phải trải qua trạng thái chuyển tiếp có hàng rào năng lượng cao T5/P5 (19,86 kcal/mol), nhưng sản phẩm tạo ra là P5 ($C_3H_2\text{-cyc} + H_2$) lại có năng lượng thấp nhất (-16,72 kcal/mol) so với các sản phẩm còn lại. Vì vậy, đây là sản phẩm bền vững nhất xét trên quan điểm của nhiệt động học; ngoài ra, bằng việc tách nguyên tử H thì IS5 cũng có thể trực tiếp tạo ra sản phẩm P10 ($C_3H_3\text{-cyc} + H$). Từ IS6, cũng có thể hình thành ra 2 sản phẩm là P4 ($H_2CCC + H_2$) và P9 ($C_3H_3\text{-cyc} + H$). Có thể thấy, sản phẩm P4 (-3,22 kcal/mol) bền vững hơn sản phẩm P9 (40,31 kcal/mol), nhưng để tạo ra P4 thì IS6 phải trải qua hàng rào năng lượng cao 68,61 kcal/mol, trong khi đó sản phẩm P9 lại được tạo ra trực tiếp từ IS6 bằng việc tách nguyên tử H. Như vậy, có thể thấy rằng ở cả 2 đường phản ứng tạo thành P9 và P10, H đóng vai trò như chất xúc tác của phản ứng.

Từ IS1, có duy nhất một con đường hình thành nên sản phẩm P4. Tuy nhiên, đây là hướng phản ứng thuận lợi nhất về mặt năng lượng, vì nó chỉ phải đi qua một trạng thái chuyển tiếp có năng lượng thấp T1/P4 (5,93 kcal/mol). Từ sản phẩm trung gian IS2, có rất nhiều đường dẫn đến các trạng thái trung gian khác và các sản phẩm khác nhau. Trong đó, hai đường phản ứng đi qua 2 trạng thái chuyển tiếp tương ứng là T2/1 (1,75 kcal/mol) và T2/3 (-4,59 kcal/mol) để hình thành ra 2 cấu trúc đồng phân tương ứng là IS1 và IS3. Như vậy, sự chuyển đổi giữa 3 cấu trúc đồng phân IS1, IS2 và IS3 là khá dễ dàng vì hàng rào năng lượng giữa chúng là khá thấp. Điều đó cho thấy, sự xuất hiện của cả 3 đồng phân này trong hệ phản ứng $C_3H_3 + H$ là hoàn toàn hợp lý. Bên cạnh đó, 2 đường phản ứng khác dẫn từ IS2 qua hai trạng thái chuyển tiếp T2/P1 (13,18 kcal/mol) và T2/P4 (39,73 kcal/mol) để hình thành nên 2 sản phẩm khác nhau là P1 và P4. Nếu so với 2 đường phản ứng sinh ra P1 từ IS1 và IS3 thì đường phản ứng sinh ra P1 từ IS2 là thuận lợi hơn về mặt năng lượng. Trong khi đó, sản phẩm P4 hình thành từ IS2 lại khó hơn so với việc sinh ra từ IS1, vì hàng rào năng lượng qua trạng thái chuyển tiếp T1/P4 (5,93 kcal/mol) thấp hơn nhiều so với hàng rào năng lượng đi qua trạng thái chuyển tiếp T2/P4 (39,73 kcal/mol). Mặt khác, từ IS2 hai sản phẩm P3 ($CH_3 + CCH$) và P8 ($H_3CC + CH$) có thể được hình thành

mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp nào. Tuy nhiên, hai sản phẩm này khá kém bền về mặt nhiệt động vì chúng có năng lượng rất cao, tương ứng là 35,35 kcal/mol và 124,01 kcal/mol. Trong đó, sản phẩm P8 là sản phẩm khó tạo ra nhất so với tất cả các sản phẩm khác của toàn hệ.

Nếu như 9 đường thực nghiệm [19] tạo ra 4 sản phẩm P1, P2, P4 và P11, thì bề mặt thế năng của hệ $C_3H_3 + H$ tính theo lý thuyết (hình 1) có thêm nhiều đường phản ứng khác. Các đường phản ứng này tạo ra các sản phẩm như P3, P5, P6, P7, P8, P9 và P10. Như vậy, so với thực nghiệm thì trong nghiên cứu này chúng tôi đã tạo ra được tất cả 11 sản phẩm, nhiều hơn 7 sản phẩm so với thực nghiệm. Tuy nhiên, những sản phẩm này đều có năng lượng rất cao. Điều đó chứng tỏ rằng, những sản phẩm đó rất khó tạo ra ở điều kiện thường và kém bền vững về mặt nhiệt động học.

Như vậy, với hệ phản ứng giữa gốc C_3H_3 và nguyên tử H ta thu được 11 sản phẩm khác nhau. Từ bề mặt thế năng cho thấy, các quá trình hình thành sản phẩm P4, P5 và P11 là những quá trình tỏa nhiệt, còn lại đều là thu nhiệt. Trong đó, sản phẩm P5 có năng lượng tương quan bé nhất, bền vững nhất về mặt nhiệt động. Tuy nhiên, sản phẩm P4 lại là sản phẩm ưu tiên nhất về mặt năng lượng.

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 1. Trong đó hiệu ứng nhiệt của một số phản ứng cũng được so sánh với các kết quả tính toán từ số liệu của NIST [3], cụ thể là 1HCCCH (817,972±62,7 kJ/mol), C_2H_2 (227,4 kJ/mol), CCH (568,522±4,0 kJ/mol), H (217,998±0,001 kJ/mol), C_3H_3 (346-349±8 kJ/mol), $352,2±1,0$ kJ/mol), CH_3 (146,7±0,3 kJ/mol), 3HCCCH (751,668±62,7 kJ/mol), CH_2 (390,4 kJ/mol), CH (595,8 kJ/mol), C_2H_3 (296,58±0,92 kJ/mol), $C_3H_2\text{-cyc}$ (476,976 kJ/mol), H_2CC (414,788 kJ/mol) [20-27].

Bảng số liệu chỉ ra rằng ΔH_{298}^0 của nhiều đường phản ứng khá sát thực nghiệm. Từ đó có thể thấy những kết quả tính toán theo lý thuyết thu được là đáng tin cậy. Sản phẩm P5 có giá trị hiệu ứng nhiệt thấp nhất. Như vậy, về mặt nhiệt động nó thuận lợi hơn cả, điều này phù hợp với kết quả phân tích từ bề mặt thế năng ở trên.

3.3. Phân tích kết quả tính động học

Từ bề mặt thế năng rút gọn (hình 2) cho thấy, trong số 3 đường phản ứng thì có 2 đường phản ứng không có trạng thái chuyển tiếp ở giai đoạn đầu tiên đó là $RA \rightarrow IS1$ và $RA \rightarrow IS2$. Do đó, để tính động học cho 2 đường phản ứng này, trước hết chúng tôi

áp dụng phương pháp biến phân (variational method) bằng cách quét bề mặt thế năng đối với sự tấn công của nguyên tử H vào C₁ và C₃ trong HCCCH₂ để tìm đường năng lượng cực tiểu (minimum energy path – MEP). Ngoài ra, chúng tôi sử dụng thế năng Morse để làm khớp với thế năng tính được ở mức B3LYP/6 – 311++G(3df,2p). Để tính hằng số tốc độ cho 2 đường phản ứng nói trên cần phải có các thông số Lennard-Jones. Các thông số này đối với C₃H₃ là $\sigma = 4,76 \text{ \AA}$; $\epsilon/K = 252 \text{ K}$ và

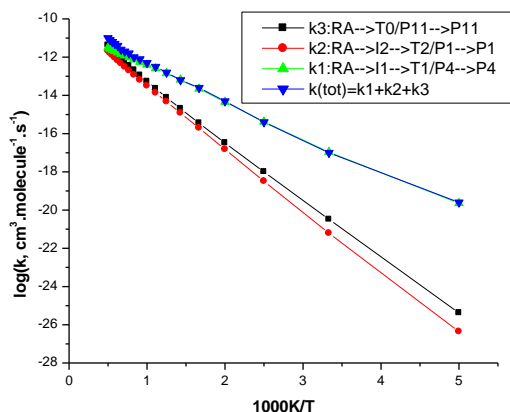
của H là $\sigma = 2,05$; $\epsilon/K = 145 \text{ K}$ [6]. Các thông số L-J của tất cả các trạng thái trung gian được lấy gần đúng bằng nhau và xác định theo các công thức từ [7]. Đường phản ứng thứ 3, RA → P11, chỉ có duy nhất một giai đoạn chuyển tiếp (T0/P11) nên việc tính động học được thực hiện bằng phần mềm Chemrate [28]. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng của 3 đường phản ứng nói trên (k₁, k₂, k₃) và hằng số tốc độ tổng (k_{tot} = k₁+k₂+k₃, cm³.molecule⁻¹.s⁻¹) ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở bảng 2.

Bảng 1: Giá trị các thông số nhiệt động học của hệ C₃H₃ với H

Đường phản ứng	ΔG°_{298} (kcal/mol)	ΔS°_{298} (cal/mol.K)	ΔH°_{298} (kcal/mol)	ΔH°_{298} (kcal/mol) [3]
P1 (¹ HCCCH + H ₂)	7,51	3,57	8,55	8,12±1
P2 (C ₂ H ₂ + CH ₂)	10,28	7,76	12,53	12,14±0,4
P3 (CH ₃ + CCH)	32,52	11,39	35,82	35,42±0,4
P4 (H ₂ CCC + H ₂)	-3,32	1,95	-2,75	---
P5 (C ₃ H ₂ -cyc + H ₂)	-16,61	-0,39	-16,72	-19,12±3
P6 (C ₂ H ₃ + CH)	73,50	10,12	76,42	77,76±1
P7 (H ₂ CC + CH ₂)	51,73	11,76	55,14	56,92±1
P8 (H ₃ CC + CH)	120,92	10,82	124,05	----
P9 (C ₃ H ₃ -cyc + H)	39,92	-0,05	39,90	----
P10 (CHCHCH-cyc + H)	31,12	-0,22	31,05	----
P11 (³ HCCCH + H ₂)	-6,29	8,62	-3,80	-3,23±0,5

Bảng 2: Giá trị các hằng số tốc độ của hệ C₃H₃ + H

T (K)	k ₁	k ₂	k ₃	k _{tot}
300	1.09.E-17	6.19E-22	3.29E-21	1.09E-17
500	4.52E-15	1.51E-17	3.28E-17	4.54E-15
800	1.44E-13	4.68E-15	7.72E-15	1.49E-13
1200	7.51E-13	1.17E-13	2.11E-13	8.68E-13
1500	1.46E-12	4.66E-13	8.92E-13	1.93E-12
1800	2.40E-12	1.25E-12	2.48E-12	3.65E-12
2000	3.16E-12	2.11E-12	4.28E-12	5.27E-12



Hình 4: Hằng số tốc độ k phụ thuộc vào nhiệt độ T của hệ phản ứng C₃H₃ + H

Kết quả ở bảng 2 và hình 4 cho thấy, đường phản ứng thứ 2 và thứ 3 có hằng số tốc độ k₂, k₃ rất nhỏ ở nhiệt độ thường. Khi nhiệt độ tăng, sự đóng góp của 2 đường này tăng lên, do nhiệt độ cao giúp các chất phản ứng dễ dàng hơn trong việc vượt qua các hàng rào năng lượng T2/P1 và T0/P11. Trong khi đó, đường phản ứng thứ nhất có hằng số tốc độ k₁ lớn hơn rất nhiều so với k₂ và k₃ ở nhiệt độ thường, điều này hoàn toàn phù hợp vì đường phản ứng k₂ và k₃ phải đi qua các trạng thái chuyển tiếp khá cao tương ứng là (13,18 kcal/mol) và (12,34 kcal/mol) so với đường thứ nhất (5,93 kcal/mol). Chính vì thế, sự đóng góp của 2 đường phản ứng thứ 2 và 3 vào hằng số tốc độ chung của cả hệ là không đáng kể ở vùng nhiệt độ thấp (300-800 K). Do đó, nếu khảo sát hệ ở vùng nhiệt độ này thì không cần tính đến 2 đường phản ứng nói trên. Còn ở vùng nhiệt độ cao hơn (trên 800 K) thì sự đóng góp của 2 đường phản ứng nó lại có giá trị trong việc tạo ra sản phẩm P1 và P11.

4. KẾT LUẬN

Bằng việc áp dụng phương pháp phiếm hàm mật độ chúng tôi đã tối ưu hóa được các cấu trúc hình học của chất phản ứng, hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm của hệ phản ứng giữa

gốc C_3H_3 với nguyên tử H. Từ các giá trị năng lượng thu được đã thiết lập bề mặt thế năng và giải thích cơ chế phản ứng cho hệ nghiên cứu. Kết quả từ bề mặt thế năng cho thấy đường phản ứng tạo sản phẩm P8 là khó xảy ra nhất và đường phản ứng tạo thành sản phẩm P4 là thuận lợi nhất về mặt năng lượng.

Ngoài ra, kết quả tính toán về nhiệt động học cho thấy một số đường phản ứng có hiệu ứng nhiệt rất phù hợp với những số liệu đã được công bố và trong số 11 nhóm sản phẩm từ P1 đến P11, có 3 nhóm sản phẩm P4, P5 và P11 đều có $\Delta G < 0$ và trong đó sản phẩm P5 là thuận lợi nhất, điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả về mặt động học ở trên.

Kết quả tính động học cũng thu được các giá trị hằng số tốc độ phù hợp trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 2000 K. Những giá trị này được biểu diễn chung bằng phương trình Arrhenius có dạng như sau: $k(T) = 4,68 \cdot 10^{-14} \cdot T^{0,87} \cdot \exp(-3879,87/T)$ [$cm^3/mol \cdot s$].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Phạm Văn Tiến, Lê Kim Long, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa gốc propargyl với gốc hydroxyl bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*, Tạp chí Hóa học, **51(3)**, 305-311 (2014).
- Wei Quan Tian, Yan Alexander Wang. *Mechanisms of Staudinger Reactions within Density Functional Theory*. J. Org. Chem., **69(13)**, 4299-4308 (2004).
- Chase, M. W., Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed.* American Chemical Society: Washington, D. C.; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology: Woodbury: New York, (1998).
- Ken R. D., Wu C. H., Yong J. N., Pamidimukkala K. M., Singh H. J., *Analysis of chemically-Activated Parthways for Molecular Weight Growth*. J. Energy and Fuels, **2**, 454 (1988).
- Ken R. D., Singh H. J., Wu C. H. *Thermochemistry of disputed soot formation intermediates C_4H_3 and C_4H_5* . Int J. Chem Kinet, **20**, 731 (1988).
- F. Cuadros, Cachadina, W. Ahumada. *Determination of Lennard-Jones Interaction Parameters using new procedure*, Molecular Engineering, **6**, 319-325 (1996).
- R. S. Zhu, K. Y. Lai, and M. C. Lin. *Ab initio chemical kinetics for the hydrolysis of N_2O_4 isomers in the gas phase*, J. Phys. Chem. A, **116(18)**, 4466-4472 (2012).
- Kwon L. K., Nam M. J., Youn S. E., Joo S. K., Lee H., Choi J. H. *Crossed-beam radical-radical reaction dynamics of $O(^3P) + C_3H_3 \rightarrow H(^2S) + C_3H_2O$* , Journal of Chemical Physics, **124(20)**, 204320 (2006).
- Vadim D. Knyazev, Irene R. Slagle. *Kinetics of the Reactions of Allyl and Propargyl Radicals with CH_3* , J. Phys. Chem. A, **105**, 3196-3204 (2001).
- Adam J. Delson, Bruce S. Ault. *Theoretical Study of the Photochemical Reaction of PH_3 with $CrCl_2O_2$* . J. Phys. Chem. A, **110(51)**, 13786-13791 (2006).
- Slawomir Berski, Zdzisław Latajka. *A Theoretical Study of Singlet low-energy Excited States of the Benzene Dimer*. Chemical Physics Letters, **426**, 273-279 (2006).
- Hue Minh Thi Nguyen, Shaun Avondale Carl, Jozef Peeters, Minh Tho Nguyen. *Theoretical Study of the Reaction of the Ethynyl Radical with Ammonia ($C_2H + NH_3$): Hydrogen Abstraction Versus Condensation*. Phys. Chem. Chem. Phys., **6**, 4111-4117 (2004).
- Shaun A. Carl, Hue Minh Thi Nguyen, Rehab Ibrahim M. Elsamra, Minh Tho Nguyen, and Jozef Peeters. *An Experimental and Theoretical Study of the Reaction of Ethynyl Radicals with Nitrogen Dioxide*. J. Chem. Phys., **122**, 114307 (2005).
- Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry 2th*. John Wiley & Sons, Ltd (2007).
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. *Gaussian*. Pittsburgh PA, (2009).
- Steven E. Wheeler, Kenneth A. Robertson, Wesley D. Allen, and Henry F. Schaefer. *Thermochemistry of Key Soot Formation Intermediates: C_3H_3 Isomers*, Center for Computational Chemistry University of Georgia, Athens, GA 30602 (2007).
- J. Park, D. Chakraborty, D. M. Bhusari, and M. C. Lin. *Kinetics of C_6H_5 Radical Reactions with Toluene and Xylenes by Cavity Ringdown Spectrometry*, J. Phys. Chem. A, **103**, 4002-4008 (1999).
- Juan P. Senosiain, Stephen J. Klippenstein, and James A. Miller. *The Reaction of Acetylene with Hydroxyl Radicals*, J. Phys. Chem. A, **109**, 6045-6055 (2005).
- Antonio Fernandez-Ramos, James A. Miller and Stephen J. Klippenstein, Donald G. Truhlar. *Modeling the Kinetics of Bimolecular Reactions*, Chem. Rev, **106**, 4518-4584 (2006).
- Cox J. D., Wagman D. D., and Medvedev V.A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, (1989).
- Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L., and Nuttall R. L. *The NBS Tables of Chemical of Chemical Thermodynamic Properties*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **11**, Suppl. 2 (1982).
- Chase M. W., Davies, C. A., Downey, J. R., Frurip, D. J., McDonald, R. A., and Syverud, A. N. *JANAF Thermochemical Tables 3rd*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. **14**, Suppl. 1 (1985).
- Daubert, T. E., Danner, R. P., Sibul, H. M., and Stebbins, C. C. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: Data Compilation, extant 1994 (core with 4 supplements)*, Taylor & Francis, Bristol, PA (1994).
- Pedley J. B., Naylor R. D., and Kirby S. P. *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Second Edition, Chapman & Hall, London (1986).
- Pedley J. B. *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, Thermodynamic Research Center, Texas A & M University, College Station, TX (1994).

26. Dolmalski E. S., Evans W. H., Hearing E. D. *Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, Suppl., **1**, 1984; **19(4)**, 881-1047 (1990).
27. Gurvich L. V., Veyts I. V., and Alcock C. B. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Fourth Edition, **1**, Hemisphere Publishing Corp., New York (1989).
28. Mokrushin, V.; Bedanov, V.; Tsang, W.; Zachariah, M. R.; Knyazev, V. D. ChemRate, Version 1.19; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD (2002).
29. Wardlaw, D. M.; Marcus, R. A. *RRKM Reaction Theory for Transition States of any Looseness*, Chem. Phys. Lett., **110**, 230-234 (1984).
30. Klippenstein, S. J.; Wagner, A. F.; Dunbar, R. C.; Wardlaw, D. M. Robertson, S. H. *VARIFLEX, Version 1.00*. Argonne National Laboratory, Argonne, IL (1999).

Liên hệ: **Phạm Văn Tiến**

Viện Kỹ thuật Hóa học

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: tien.phamvan@hust.edu.vn.