

Nghiên cứu lý thuyết phản ứng tách hydro giữa gốc methyl với một số andehit

Ngô Tuấn Cường¹, Phan Thị Thùy^{1,2}, Trương Văn Nam², Phạm Thọ Hoàn¹,
Trần Hữu Hưng³, Nguyễn Thị Minh Huệ^{1*}

¹Khoa Hóa học và Trung tâm Khoa học Tính toán, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Vinh

³Bộ môn Hoá, Trường Đại học Kiến trúc

Đền Tòa soạn 8-8-2014; Gửi lại 11-7-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

Abstract

Hydrogen abstraction reactions between the methyl radical and some aldehydes ($C_nH_{2n+1}CHO$, $n = 0\div 3$) have been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional combined with the 6-311++G(d,p) and 6-311+G(3df,2p) basis sets. We have identified pathways of forming the methane and aldehyde's radicals. Our results show that the energy barrier of these pathways ranges from 20.1 to 53.1 kJ/mol. Values of the barrier height and local softness also indicate that the methyl radical reacts easily with hydrogen atoms closed to the functional group position for any aldehyde's isomers.

Keywords. Reaction abstraction, ankanal (RCHO), methyl radical (CH_3), Density Functional Theory, B3LYP, PES

1. GIỚI THIỆU

Gốc tự do đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong các phản ứng hóa học. Hầu hết các phản ứng trong hệ nhiên liệu, khí quyển trái đất và các hành tinh đều có sự tham gia của các gốc tự do. Thực tế, cơ chế của các phản ứng có sự tham gia của gốc tự do đang ngày càng được quan tâm nghiên cứu. Các nghiên cứu đều tập trung xem xét các gốc tự do được hình thành như thế nào, có cấu trúc ra sao và phản ứng với các cấu tử khác theo qui luật gì. Gốc methyl (CH_3) là một trong số những gốc tự do quan trọng bởi khả năng phản ứng đa dạng. Phản ứng của gốc CH_3 với các phân tử nhỏ đã được nghiên cứu nhiều cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm [1-4]. Các phân tử ankanal đầu dãy thuộc loại phân tử nhỏ, có nhiều trong bầu khí quyển các sao trong không gian, khí quyển trái đất và trong các quá trình đốt cháy [5-6]. Đặc biệt, với andehit fomic nó là một chất trung gian trong quá trình oxi hóa như: cháy rừng, ống xả xe ô tô hay khói thuốc lá... Bên cạnh đó, formaldehit có vai trò rất quan trọng nó là một tiền thân phổ biến của hợp chất phức tạp hơn cũng như trong tổng hợp vật liệu. Vì vậy nghiên cứu các đường phản ứng tách nguyên tử hydro của ankanal bởi gốc CH_3 nhằm hiểu rõ hơn quá trình xảy ra phản ứng.

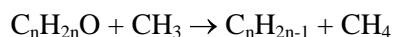
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 [7]. Cấu trúc hình học của các chất đều được tối ưu hóa bằng phương pháp phiếm hàm mật độ theo mức B3LYP/6-311++G(d,p). Sự xác định đúng một trạng thái chuyển tiếp tìm được ngoài việc phân tích tần số dao động cũng có thể được kiểm chứng thêm bằng cách tính tọa độ nội phản ứng (IRC). Năng lượng điểm đơn được tính tốt hơn ở mức B3LYP/6-311+G(3df,2p). Dựa trên các kết quả thu được cho phép thiết lập bề mặt thế năng đầy đủ từ đó rút ra được thứ tự ưu tiên của mỗi đường phản ứng. Hiệu ứng nhiệt, thể đẳng nhiệt đẳng áp của các phản ứng tạo thành sản phẩm của hệ được tính ở điều kiện nhiệt độ 298 K, áp suất 1 atm [8]. Xác định giá trị độ cứng độ mềm của nguyên tử H ở các cấu trúc tham gia phản ứng với bộ hàm cơ sở 6-311++G(d,p) [9-10].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên các đường phản ứng tách H của $C_nH_{2n+1}CHO$ ($n = 0-3$) bởi gốc methyl (hình 1) có 10 cấu trúc cực tiểu (sản phẩm) được ký hiệu là P_n ($n = 1\div 10$) và 10 cấu trúc trạng thái chuyển tiếp được ký hiệu là TS_n ($n = 1\div 10$) với n tương ứng là các cực tiểu P_n . Từ kết quả tính năng lượng dao động điểm không và năng

lượng điểm đơn xác định được năng lượng tương đối với mức năng lượng của hệ chất tham gia phản ứng ban đầu $\text{CH}_3 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ ($n = 0-3$) (RA) được quy ước bằng 0. Ta xây dựng các đường phản ứng tách H từ các giá trị năng lượng trong bảng 1. Phản ứng xảy ra:



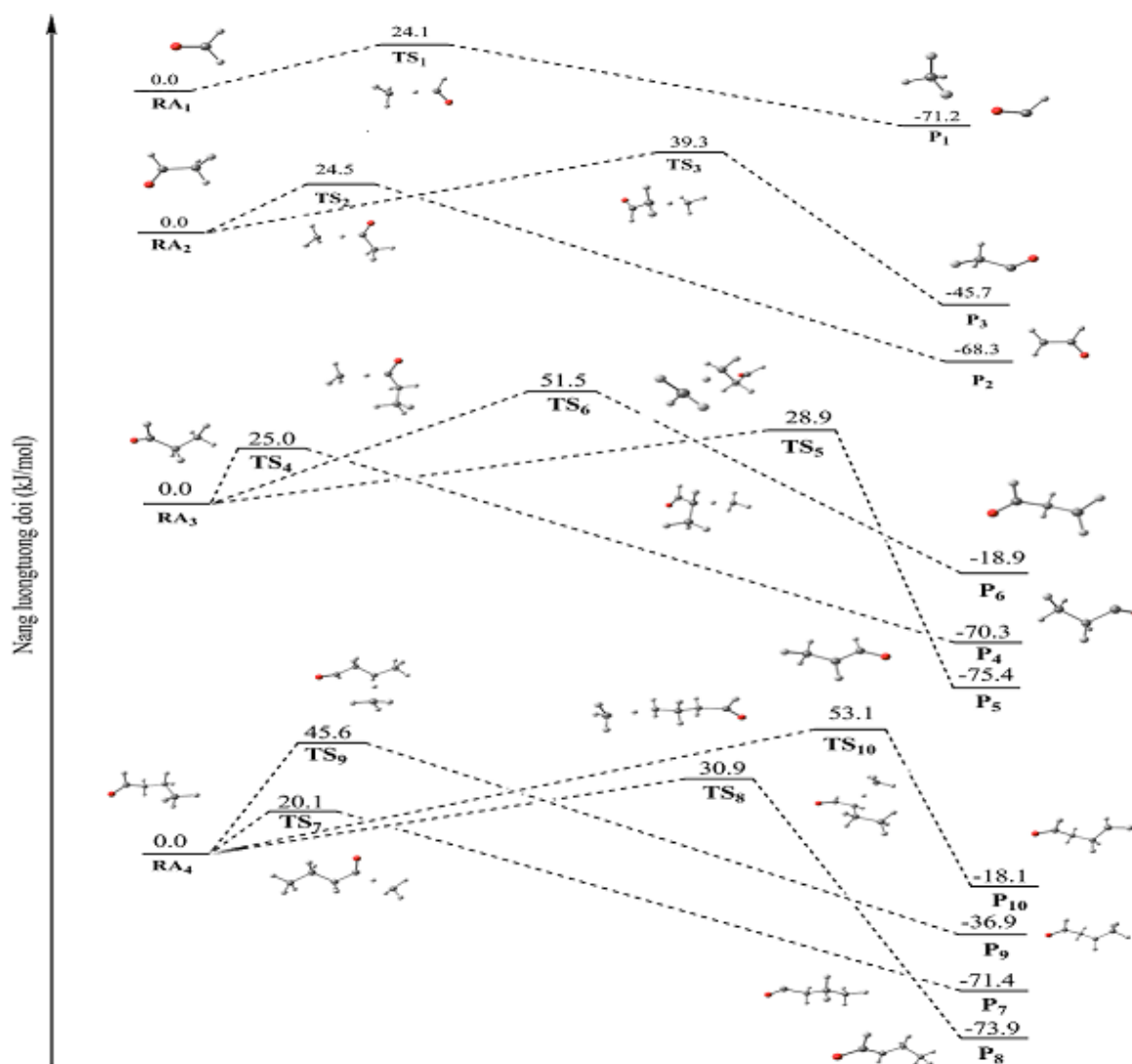
Từ các đường phản ứng tách H ở bốn hệ phản ứng (hình 1) cho thấy, có mười đường phản ứng xảy ra trong 4 hệ được nghiên cứu ($\text{CH}_3 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$) ($n = 1-4$), tương ứng với các vị trí của các nguyên tử H trong các ankanal. Các đường phản ứng đều đi qua một trạng thái chuyển tiếp duy nhất và hình thành trực tiếp sản phẩm ($\text{CH}_4 + \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}$) ($n = 1-4$).

Gốc CH_3 ban đầu có cấu trúc phẳng với nguyên tử C lai hóa sp^2 , khi đi qua trạng thái chuyển tiếp để hình thành sản phẩm cấu trúc của gốc này bị biến đổi. Tại đây xảy ra quá trình chuyển một nguyên tử H (ankanal) sang gốc metyl, liên kết H-C(ankanal) bị kéo dài ra từ 1,083 Å tới 1,266 Å trong cấu trúc

TS_1 , đồng thời hình thành liên kết H-C(CH_3) với khoảng cách là 1,590 Å. Góc CH_3 không còn ở dạng phẳng nó chuyển qua dạng chóp với góc liên kết $\angle\text{HCH}$ 114,7⁰ bị thu hẹp lại so với cấu trúc ban đầu là 120,0⁰. Sản phẩm được hình thành khi nguyên tử H bứt ra khỏi ankanal hình thành CH_4 và gốc tương ứng. Từ cấu trúc các trạng thái chuyển tiếp khảo sát được (hình 2), ta thấy sự thay đổi góc liên kết trong nhóm CH_3 và khoảng cách giữa H(ankanal) và gốc CH_3 không biến đổi lớn trong các TS và giữa các H có cùng vị trí trong các hệ phản ứng khác nhau. Khi nguyên tử H của nhóm chức CHO dịch chuyển về phía CH_3 tương ứng trạng thái chuyển tiếp, có khoảng cách giữa nguyên tử H này với CH_3 có giá trị 1,266-1,269 Å đồng thời khoảng cách này với C(ankanal) là 1,509-1,522 Å. Điều này xảy ra tương tự với các vị trí nguyên tử H khác trong ankanal. Như vậy, với vị trí H tương ứng nhau trong các ankanal thì khi tách nó bởi gốc CH_3 tạo ra các trạng thái chuyển tiếp tương đồng nhau về mặt cấu trúc.

Bảng 1: Giá trị năng lượng điểm đơn (hartree), năng lượng dao động điểm không ZPE (kJ/mol), năng lượng tương quan E (kJ/mol)

Cấu trúc	SP	ZPE	E
CH_3	-39,857765	77,8	
$\text{RA}_1(\text{HCHO})$	-114,549353	69,6	
RA_1+CH_3	-154,407118	147,4	0,0
TS_1	-154,396658	144,0	24,1
P_1	-154,435597	150,9	-71,2
$\text{RA}_2(\text{CH}_3\text{CHO})$	-153,892249	144,9	
RA_2+CH_3	-193,750014	222,7	0,0
TS_2	-193,739669	220,0	24,5
TS_3	-193,734477	221,1	39,3
P_2	-193,778760	229,8	-68,3
P_3	-193,769457	227,9	-45,7
$\text{RA}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO})$	-193,218338	220,5	
RA_3+CH_3	-233,141142	298,3	0,0
TS_4	-233,065615	295,7	25,0
TS_5	-233,063905	295,2	28,9
TS_6	-233,055189	294,8	51,5
P_4	-233,105525	305,2	-70,3
P_5	-233,106386	302,3	-75,4
P_6	-233,083703	299,3	-18,9
$\text{RA}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO})$	-232,544726	295,1	
RA_4+CH_3	-272,402491	372,9	0,0
TS_7	-272,393570	369,6	20,1
TS_8	-272,389682	370,1	30,9
TS_9	-272,383379	368,4	45,6
TS_{10}	-272,380841	369,2	53,1
P_7	-272,432280	379,7	-71,4
P_8	-272,432545	377,9	-73,9
P_9	-272,416758	373,4	-36,9
P_{10}	-272,409278	372,6	-18,1

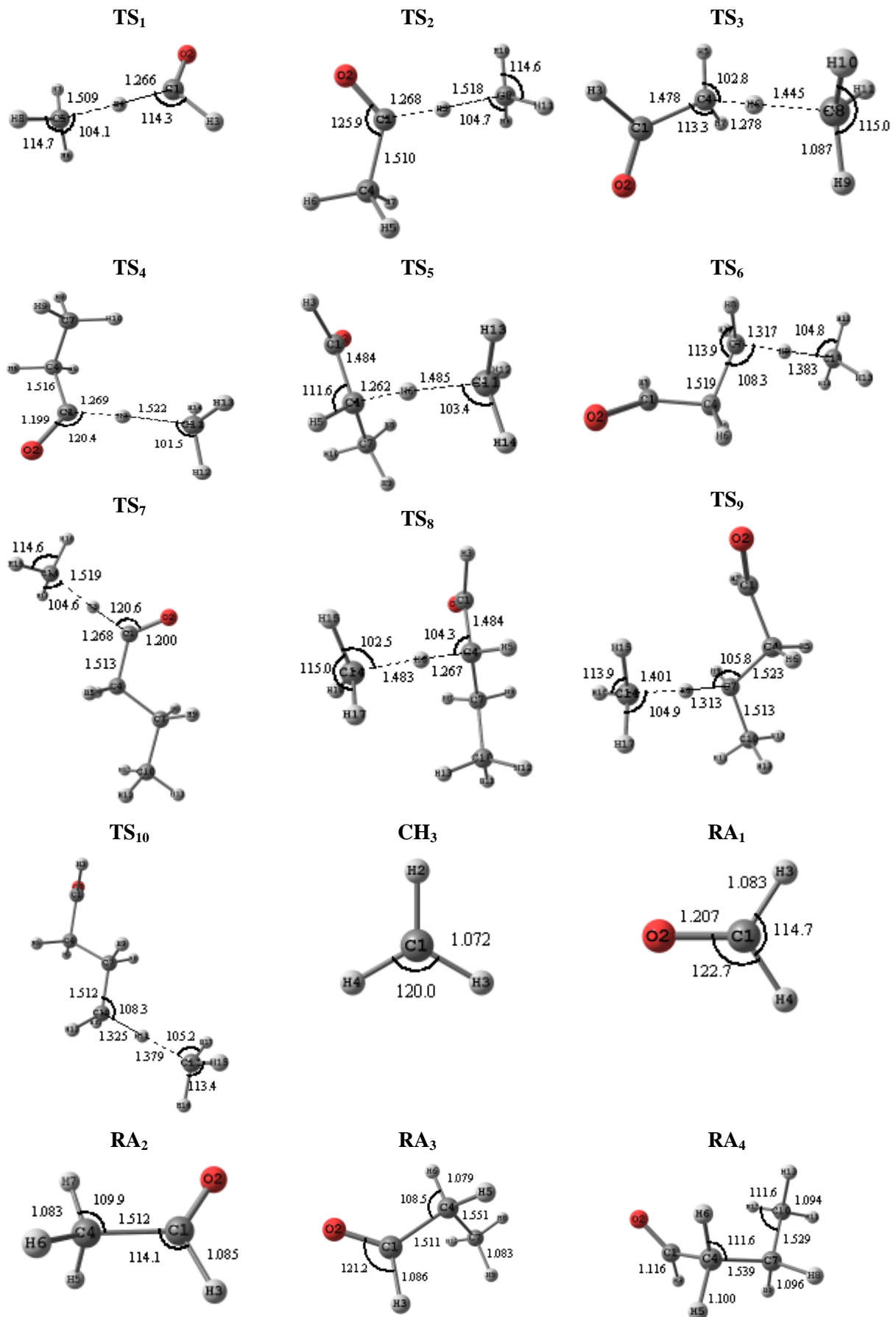


Hình 1: Đường phản ứng tách H của một số ankanal bởi gốc metyl

Bên cạnh đây, sản phẩm P_1 được hình thành theo đường một với năng lượng tương quan là $-71,2$ (kJ/mol) thông qua trạng thái chuyển tiếp TS_1 ($24,1$ kJ/mol). Mặt khác, ở các đường phản ứng tách H của nhóm chức CHO sản phẩm hình thành cũng có giá trị năng lượng chênh lệch nhau không lớn đối với các hệ phản ứng khác nhau với P_2 ($-68,3$ kJ/mol) và P_5 ($-75,4$ kJ/mol). Từ đường phản ứng, ta nhận thấy các nguyên tử H cùng vị trí so với nhóm chức CHO của các ankanal đều vượt qua hàng rào có giá trị gần bằng nhau và các sản phẩm hình thành cũng có giá trị năng lượng tương quan xấp xỉ nhau. Điều này chứng tỏ khả năng tách nguyên tử H của cùng một vị trí trên các ankanal là tương đương nhau.

Từ các đường phản ứng tách H ở hình 1 ta nhận thấy khi nguyên tử càng xa nhóm chức CHO của ankanal thì năng lượng tương đối của trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm càng cao. Chứng tỏ phản

ứng tách dễ xảy ra hơn với các H ở gần nhóm chức do hàng rào năng lượng thấp đồng thời sự bù trừ năng lượng của sản phẩm tốt hơn. Điều này có thể giải thích định tính dựa vào sự ổn định của sản phẩm và độ phân cực của liên kết H-C(alkanal). Nhóm chức CHO hút electron mạnh nên nguyên tử H càng xa thì độ phân cực liên kết C-H càng giảm do hiệu ứng I+ giảm dẫn đến khả năng tách H khó khăn hơn. Bên cạnh đó sản phẩm hình thành chứa gốc tự do, nó được ổn định hơn khi ở gần nguyên tử oxy do độ âm điện cao có khả năng hút electron mạnh làm giảm mật độ electron tự do tăng độ bền sản phẩm như P_2 ($-68,3$ kJ/mol) có năng lượng tương đối thấp hơn P_3 ($-45,7$ kJ/mol). Ngoài ra còn có thể hình thành liên hợp giữa orbital chứa electron độc thân và liên kết đôi C=O làm gốc bền hơn và giá trị năng lượng thấp hơn như P_8 ($-73,9$ kJ/mol) thấp hơn P_7 ($-71,4$ kJ/mol).



Hình 2: Hình học các trạng thái chuyển tiếp và chất tham gia phản ứng (Độ dài liên kết (Å), góc liên kết (°))

Bảng 2: Các thông số nhiệt động ΔH , ΔG ở 298 K của các đường phản ứng

Phản ứng	ΔH (298 K) (kcal/mol)	ΔG (298 K) (kcal/mol)	ΔH (298 K) (kcal/mol) (thực nghiệm)
1. $RA_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + HCO$	-16,62	-15,90	-14,63
2. $RA_2 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CO$	-15,89	-15,64	-14,80
3. $RA_2 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2CHO$	-10,93	-9,79	
4. $RA_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2CO$	-16,39	-16,13	
5. $RA_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CHCHO$	-17,68	-16,93	
6. $RA_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2CH_2CHO$	-4,38	-3,82	
7. $RA_4 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2CH_2CO$	-16,58	-16,48	
8. $RA_4 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2CHCHO$	-17,31	-16,74	
9. $RA_4 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CHCH_2CHO$	-8,39	-8,70	
10. $RA_4 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2CH_2CH_2CHO$	-4,10	-3,81	

Các thông số nhiệt động như hiệu ứng nhiệt (ΔH) và thế đẳng nhiệt đẳng áp (ΔG) của một phản ứng cũng có thể được xác định bằng lý thuyết [9]. Trong sự tạo thành các sản phẩm P_x ($x = 1-10$) từ các đường phản ứng ta thấy các quá trình đều tỏa nhiệt và ΔG có giá trị âm thuận lợi cho các phản ứng xảy ra. Ứng với mỗi hệ phản ứng khi nguyên tử H càng xa nhóm chức CHO thì giá trị ΔH , ΔG càng cao chứng tỏ các nguyên tử H gần nhóm chức thuận lợi hơn về mặt nhiệt động hơn khi tham gia các phản ứng tách bởi gốc CH_3 , điều này phù hợp với giá trị hàng rào năng lượng của các đường phản ứng được xác định ở trên.

Bên cạnh đó, so sánh một số giá trị ΔH tính toán được với giá trị được xác định bằng thực nghiệm [11-13] ta thấy giá trị chênh lệch nhau không nhiều. Đối với phản ứng của HCHO khi tách nguyên tử H hiệu ứng nhiệt thu được là -15,90 kcal/mol chênh so với thực nghiệm 1,27 kcal/mol. Như vậy có thể khẳng định sự đúng đắn của phương pháp và bộ hàm cơ sở đã sử dụng.

Như ở trên ta có thể đánh giá khả năng tham gia phản ứng tách của các nguyên tử H ở các vị trí khác nhau dựa vào hàng rào năng lượng và các thông số nhiệt động. Bên cạnh đó ta có thể sử dụng giá trị độ cứng độ mềm để xác định vị trí nguyên tử H được ưu tiên tham gia phản ứng tách với gốc CH_3 . Ta xác định các giá trị độ cứng độ mềm của nguyên tử C (gốc CH_3) và nguyên tử H của một số ankanal đầu dãy. Giá trị độ mềm của nguyên tử X được xác định theo công thức (1) [9].

$$s^0(x) = 0,5.S.[q(N+1)-q(N-1)] \quad (1)$$

với: $S = 1/(IE-EA)$; IE là thế ion hóa thứ nhất; EA là Ái lực electron; $q(N-1)$ là điện tích của nguyên tử X ở trạng thái anion; $q(N+1)$ là điện tích

của nguyên tử X ở trạng thái cation.

Điện tích của các nguyên tử được xác định theo hai phương pháp tương ứng là của muliken, Merz - Kollman (MK).

Bảng 3: Các giá trị độ mềm của nguyên tử H* của phân tử ankanal

Phân tử	Muliken	MK
CH_3	1,318959099	3,066035595
HCHO	0,364252984	0,303383455
CH_3CH^*O	1,343259083	0,877457414
CH^*_3CHO	1,925622459	1,635415097
$C_2H_5CH^*O$	0,513967163	0,733840877
$CH_3CH^*_2CHO$	0,713304234	0,887716826
$CH^*_3CH_2CHO$	1,079650728	0,97381245

Sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ theo mức B3LYP/6-311++G(d,p) ta thu được kết quả ở bảng 3 ta nhận thấy các nguyên tử càng xa nhóm chức giá trị độ mềm càng cao. Như vậy thông qua giá trị độ mềm ta có thể đánh giá phản ứng tách hydro ưu tiên nguyên tử gần nhóm chức. Điều này phù hợp với các kết quả thu được ở trên. Chứng tỏ việc sử dụng phương pháp tính toán này thu được các kết quả đáng tin cậy.

4. KẾT LUẬN

Đường phản ứng tách nguyên tử H của các phân tử ankanal đầu dãy bởi gốc CH_3 được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ B3LYP/6-311++G(d,p) và 6-311+G(3df,2p). Kết quả cho thấy các phản ứng tách đều đi qua trạng thái chuyển tiếp,

với giá trị hàng rào năng lượng trong khoảng từ 20,1 đến 53,1 kJ/mol. Đối với các phản ứng cùng một ankanal, khi nguyên tử H ở càng xa nhóm chức khả năng tách nguyên tử H càng khó. Tương ứng với giá trị TS cao và năng lượng tương quan của sản phẩm thấp. Kết quả này phù hợp với giá trị hiệu ứng nhiệt (ΔH), thế đẳng nhiệt đẳng áp (ΔG) của các đường phản ứng. Bên cạnh đó việc xác định các giá trị độ cứng độ mềm của nguyên tử C (gốc CH_3) và nguyên tử H của một số ankanal cho thấy các nguyên tử ở gần nhóm chức có giá trị độ mềm thấp hơn nên khả năng phản ứng cao hơn.

Lời cảm ơn. Trân trọng cảm ơn Nafosted Việt Nam tài trợ cho công trình này thông qua đề tài có mã số 104-06-2015-85.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Ahren W. Jasper, Stephen J. Klippenstein, Lawrence B. Harding, and Branko Ruscic. *Kinetics of the Reaction of Methyl Radical with Hydroxyl Radical and Methanol Decomposition*, J. Phys. Chem. A, **111**, 3932-3950 (2007).
- Gernot Friedrichs, Elke Goos, Joachim Gripp, Hauke Nicken, Jan-Boyke Schönborn, Henrik Vogel, and Friedrich Temps. *Kinetics and thermochemistry of the reactions of alkyl radicals (methyl, ethyl, isopropyl, sec-butyl, tert-butyl) with hydrogen iodide: a reconciliation of the alkyl radical heats of formation*, J. Am. Chem. Soc., **112(4)**, 1347-1353 (1990).
- Paul G. Wenthold, Robert R. Squires, and W. C. Lineberger. *Kinetics of acetyl radical formation from methyl radicals and carbon monoxide and crystal structures of two acetylcobalt complexes*, J. Am. Chem. Soc., **120**, 5279-5290 (1998).
- S. Zabarnick, J. W. Fleming and M. C. Lin. *Kinetics of $\text{CH}(X^2\Pi)$ radical reactions with cyclopropane, cyclopentane, and cyclohexane*, Twenty-first Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 713-719 (1986).
- Nguyễn Hữu Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng của gốc CH với cis- và trans-HCHO*, Tạp chí Hóa học, **49(4)**, 426-431 (2011).
- Mangum J. G., Darling J., Menten K. M., Christian H. *Formaldehyde Densitometry of Starburst Galaxies*, J. Astrophys., **673(2)**, 832-846 (2008).
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople; *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, (2009).
- Joseph W. Ochterski, PhD. *Thermochemistry in Gaussian*. <http://www.gaussian.com>.
- Hue Minh Thi Nguyen, Jozef Peeters, and Minh Tho Nguyen. *Use of DFT-Based Reactivity Descriptors for Rationalizing Radical Reactions: A Critical Analysis*, J. Phys. Chem. A, **108**, 484-489 (2004).
- Yang W., Parr R. G. *Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis*, Proc. Nati. Acad. Sci. USA, **82**, 6723-6726 (1985).
- Chase M. W., Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph **9**, 1-1951 (1998).
- Wiberg K. B., Crocker L. S., Morgan K. M. *Thermochemical studies of carbonyl compounds. 5. Enthalpies of reduction of carbonyl groups*, J. Am. Chem. Soc., **113**, 3447-3450 (1991).
- Tsang W. *Heats of Formation of Organic Free Radicals by Kinetic Methods* in Energetics of Organic Free Radicals, Martinho Simoes, J. A., Greenberg, A.; Liebman, J. F., eds., *Blackie Academic and Professional*, London, 22-58 (1996).

Liên hệ: Nguyễn Thị Minh Huệ

Khoa Hoá học và Trung tâm Khoa học Tính toán
 Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
 Số 136, Xuân Thủy, Quan Hoa, Cầu Giấy, Hà Nội
 E-mail: hue.nguyen@hnue.edu.vn.