

## Nghiên cứu cơ chế phản ứng giữa gốc propargyl với phân tử cacbon monoxit (CO) bằng phương pháp hoá học lượng tử

Phạm Văn Tiến<sup>1,2</sup>, Phan Thị Thùy<sup>3</sup>, Phạm Thọ Hoàn<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Minh Huệ<sup>1</sup>, Ngô Tuấn Cường<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hoá học và Trung tâm Khoa học Tính toán, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>3</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Vinh

Đến Tòa soạn 4-9-2014; Gửi lại 11-8-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

### Abstract

The reaction mechanism of the Propargyl radical and carbon monoxide has been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional in conjunction with the 6-311++G(3df,2p) basis sets. We used the natural population atomic (NPA) charges analysis and MO energy of reactants to predict initial direction of the reaction. The potential energy surface (PES) for the  $C_3H_3$  and CO system was also established. Our calculated results indicate that products of this reaction can be (HCCCC +  $H_2O$ ), (HCCCH + HCO), ( $H_2CCC$  + HCO), (r-HCCCCOH), (HCCO+ $C_2H_2$ ), and (CCCCHO +  $H_2$ ). However, the formation of (HCCO+ $C_2H_2$ ) is the most favorable. This study is a contribution to the understanding of the reaction mechanisms of the propargyl radical with many small radicals and molecules in the atmosphere and combustion chemistry.

**Keywords.** Reaction mechanism, propargyl radical, oxygen, density functional theory.

### 1. MỞ ĐẦU

Với sự phát triển không ngừng của khoa học công nghệ, các phản ứng quan trọng trong pha khí đều được cả nhà khoa học thực nghiệm và lý thuyết quan tâm nghiên cứu. Đặc biệt sự xuất hiện của phương pháp tính hoá học lượng tử cũng như các phần mềm tính toán cho phép tiến hành các nghiên cứu lý thuyết về cấu trúc phân tử và khả năng phản ứng, giúp tiên đoán về khả năng phản ứng trước khi tiến hành thí nghiệm. Nhờ vậy, các phương pháp hoá học lượng tử trở thành một công cụ đắc lực trong việc nghiên cứu, khảo sát các phản ứng hoá học trong các điều kiện khác nhau mà đôi khi thực nghiệm khó hoặc không thực hiện được.

Nhiều nhà khoa học đã và đang dành sự quan tâm lớn cho các phản ứng của các gốc tự do, đặc biệt là gốc propargyl  $C_3H_3$  [1, 8]. Bởi nó là một dạng C3 cơ bản trong môi trường các vì sao và có vai trò trong sự hình thành sản phẩm trong quá trình đốt cháy nguyên nhiên liệu hóa thạch là những tác nhân gây ô nhiễm môi trường. Người ta phát hiện trong quá trình đốt cháy này, sự hình thành các hidrocarbon thơm đa vòng và muội thì có sự xuất hiện của gốc propargyl ( $C_3H_3$ ) [16]. Sự hình thành gốc  $C_3H_3$  như 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. Trên thế giới, đã

có một số công trình công bố về phản ứng của gốc  $C_3H_3$  được nghiên cứu trên cơ sở thực nghiệm, điển hình là phản ứng giữa gốc propargyl với  $O(^3P)$ ,  $C_3H_3$  và  $O_2$ . [8]. Nghiên cứu lý thuyết đã đưa ra được cơ chế phản ứng của  $C_3H_3$  với phân tử  $O_2$  [1]. Gốc  $C_3H_3$  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 khí. Phân tử CO có mặt nhiều trong môi trường và là tác nhân gây ô nhiễm quan trọng. Do đó, việc nghiên cứu phản ứng giữa gốc propargyl và phân tử cacbon monoxit nhằm đưa ra được cơ chế phản ứng đầy đủ là rất cần thiết.

Trên cơ sở đó, chúng tôi sẽ tiến hành các tính toán hóa lượng tử để khảo sát và đánh giá khả năng phản ứng cũng như dự đoán các sản phẩm có thể thu được trong hệ phản ứng  $C_3H_3 + CO$ .

### 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/6-311++G(3df,2p) [14]. 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. 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. Các tính toán được thực hiện

trên phần mềm Gaussian 09 [15]. Bên cạnh đó chúng tôi sử dụng thêm phương pháp phân tích orbital phân tử (NBO) để xác định mật độ điện tích cũng như năng lượng các MO phân tử chất tham gia phản ứng.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Dự đoán khả năng phản ứng

Bằng phương pháp phân tích orbital phân tử NBO (natural bond orbital) cho các chất tham gia phản ứng phân tử CO và gốc  $C_3H_3$  ta xác định được năng lượng của MO phân tử và mật độ electron trên từng nguyên tử. Từ đây ta có thể dự đoán ban đầu hướng phản ứng ưu tiên trong hệ  $C_3H_3$  và CO. Từ các giá trị năng lượng của các orbital phân tử (MO) ta xét mức chênh lệch năng lượng của các MO biên, kết quả thu được ở bảng 1.

Áp dụng lý thuyết orbital phân tử biên FMO (frontier molecular orbital) và kết quả tính ở bảng cho thấy, giá trị  $\Delta E$  nhỏ nhất ứng với mức năng lượng LUMO của CO và  $HOMO\alpha$  của gốc  $C_3H_3$ . Do đó, khi phản ứng xảy ra thì mật độ electron sẽ dịch chuyển từ gốc  $C_3H_3$  sang phân tử CO để bão hòa trạng thái hóa trị. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với khả năng hình thành liên kết xích ma trong sự hình thành các sản phẩm quan trọng nhất của phản ứng trong hệ này.

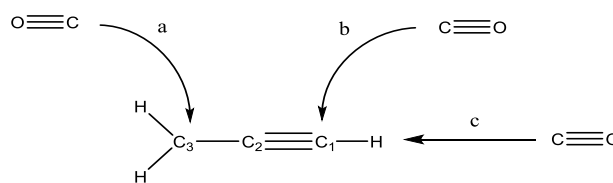
Bên cạnh đó, hướng xảy ra các phản ứng chính có thể được dự đoán qua kết quả phân tích điện tích của các chất tham gia phản ứng.

Bảng 1: Giá trị mật độ điện tích trên từng nguyên tử NBO/B3LYP/6-311++g(3df,2p)

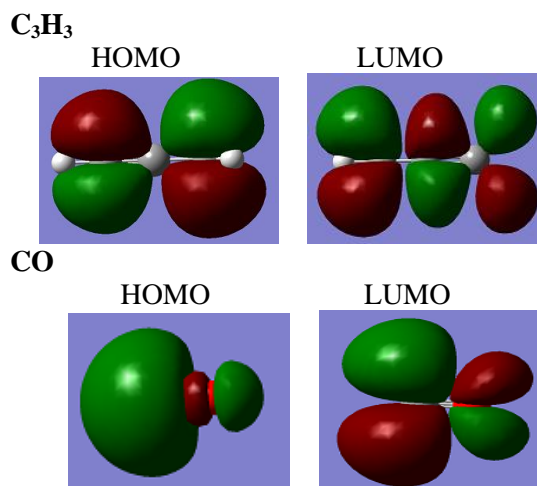
Nguyên tử	Điện tích	Nguyên tử	Điện tích
C(1)	-0,172	H(2)	0,224
C(3)	-0,099	O	-0,490
C(4)	-0,350	C	0,490

Từ kết quả ở bảng 1 nhận thấy, khi phân tử CO tấn công vào gốc  $C_3H_3$  thì đầu C sẽ tấn công vào do nguyên tử O có độ âm điện lớn, mật độ điện tích cao như vậy nó rất khó để nhận electron từ gốc  $C_3H_3$ . Bên cạnh đó, nguyên tử C (CO) tích điện dương, các nguyên tử C ( $C_3H_3$ ) đều tích điện âm như vậy nên

khi hình thành liên kết phân tử CO sẽ nhận điện tích từ gốc  $C_3H_3$ , điều này phù hợp với kết quả phân tích ở trên. Mặt khác, giá trị chênh lệch điện tích cho thấy phân tử CO dễ dàng tấn công vào nguyên tử C(4) và C(1) do mật độ điện tích khá lớn. Từ hình 1 ta nhận thấy sự phân bố mật độ electron của các HOMO và LUMO hoàn toàn khớp với các kết quả phân tích ở trên. Từ đây chúng tôi có thể dự đoán các hướng phản ứng chính, khảo sát nghiên cứu và xác định được bề mặt thế năng của hệ như sau:



Hình 1: Dự đoán hướng phản ứng chính của hệ phản ứng gốc  $C_3H_3$  và CO



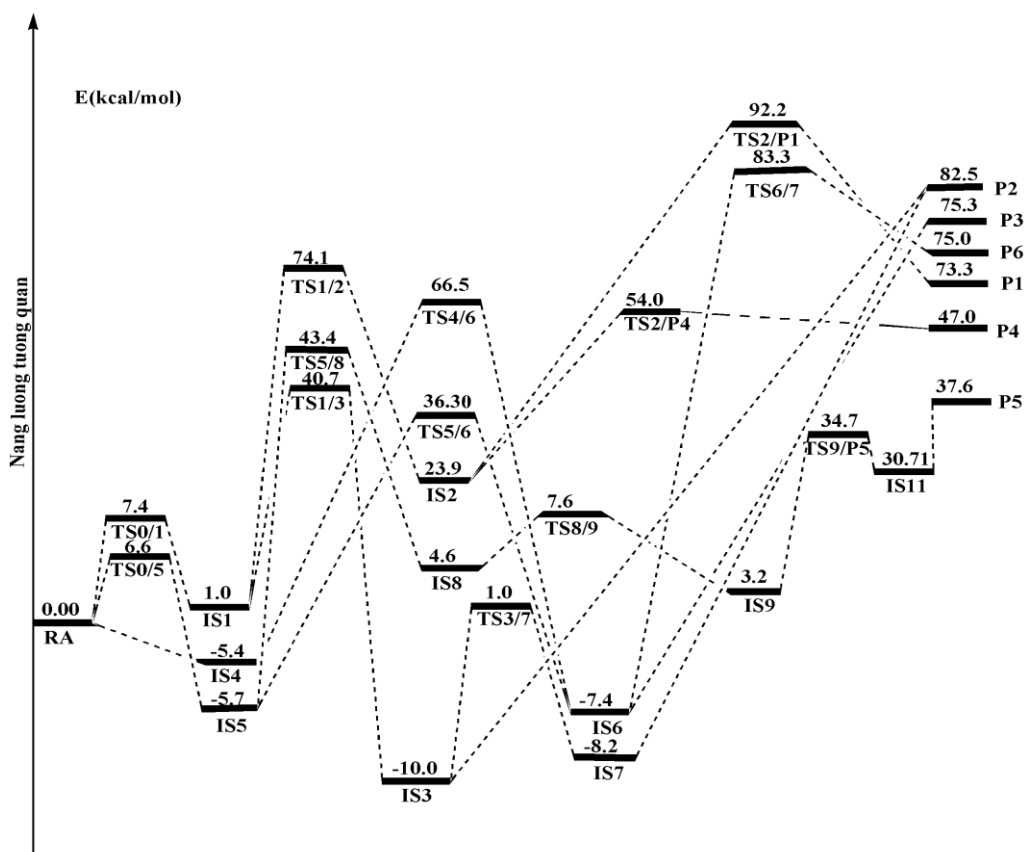
Hình 2: Hình ảnh các HOMO và LUMO của  $C_3H_3$  và CO

#### 3.2. Cấu trúc hình học và bề mặt thế năng

Trên bề mặt thế năng của hệ  $C_3H_3$  và CO (hình 3), hệ chất tham gia phản ứng ban đầu kí hiệu là RA; 7 sản phẩm tạo thành được ký hiệu là  $P_x$  ( $x = 1-7$ ); có 10 cấu trúc cực tiểu trung gian được ký hiệu là  $I_y$  ( $y = 1-8$ ) và 11 cấu trúc trạng thái chuyển tiếp được ký hiệu là  $x/y$ , với  $x, y$  là các cực tiểu, sản phẩm và phức tương ứng.

Bảng 2: Giá trị năng lượng của HOMO và LUMO ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p)

	E (HOMO) (eV)	E (LUMO) (eV)	$\Delta E(LUMO-HOMO)$ (eV)	
$C_3H_3$	-6,065 ( $HOMO\alpha$ )	-0,100 ( $LUMO\alpha$ )	$C_3H_3(\alpha) - CO$	10,42
	-7,772 ( $HOMO\beta$ )	-2,849 ( $LUMO\beta$ )	$C_3H_3(\beta) - CO$	7,678
CO	-10,527	-1,093	$CO - C_3H_3(\alpha)$	4,972
			$CO - C_3H_3(\beta)$	6,679



Hình 3: Bề mặt thế năng của hệ phản ứng giữa  $C_3H_3$  với CO

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  $C_3H_3+CO$  (RA) được quy ước bằng 0.

Từ kết quả khảo sát ở trên, ta nhận thấy phân tử CO tấn công gốc  $C_3H_3$  tại  $C_1$  và  $C_3$  thông qua hai trạng thái chuyển tiếp tương ứng TS0/1 (7,4 kcal/mol) và TS0/5 (6,6 kcal/mol) hình thành các hợp chất trung gian IS1 và IS5. Trong cấu trúc TS0/1, liên kết giữa nguyên tử C của CO và  $C_3$  của  $C_3H_3$  đang được hình thành với khoảng cách 2,017 Å được rút ngắn đáng kể trong IS1 với độ dài liên kết là 1,540 Å. Tương tự, khoảng cách liên kết trong IS5 là 1,333 Å ngắn hơn đáng kể so với IS1, tương ứng với nguyên tử C tham gia liên kết lai hóa  $sp^3$  và  $sp^2$ .

Từ IS1, có nhiều con đường khác nhau hình thành các sản phẩm. Sản phẩm P4 với cấu trúc vòng ba cạnh và P1 ( $H_2O+C_4H$ ) được tạo ra thông qua trạng thái chuyển tiếp TS1/2 với năng lượng tương đối 74,1 kcal/mol tương ứng với quá trình một nguyên tử H di chuyển từ  $C_3$  sang O hình thành hợp chất trung gian IS2 (23,9 kcal/mol). Từ IS2 thông qua hai quá trình khác nhau hình thành hai sản phẩm P1 ( $H_2O+HC_4$ ) và P4 (vòng  $-CH-CH-COH$ ) tương ứng với năng lượng tương quan là 73,3 kcal/mol và 47,0

kcal/mol. Quá trình nguyên tử H liên kết với  $C_3$  dịch chuyển sang nguyên tử O đồng thời đứt liên kết  $C_4-O$  qua TS2/P1 tạo P1 có hàng rào năng lượng 68,3 kcal/mol. Trong khi đó, 30,1 kcal/mol là hàng rào của quá trình đóng vòng ba.

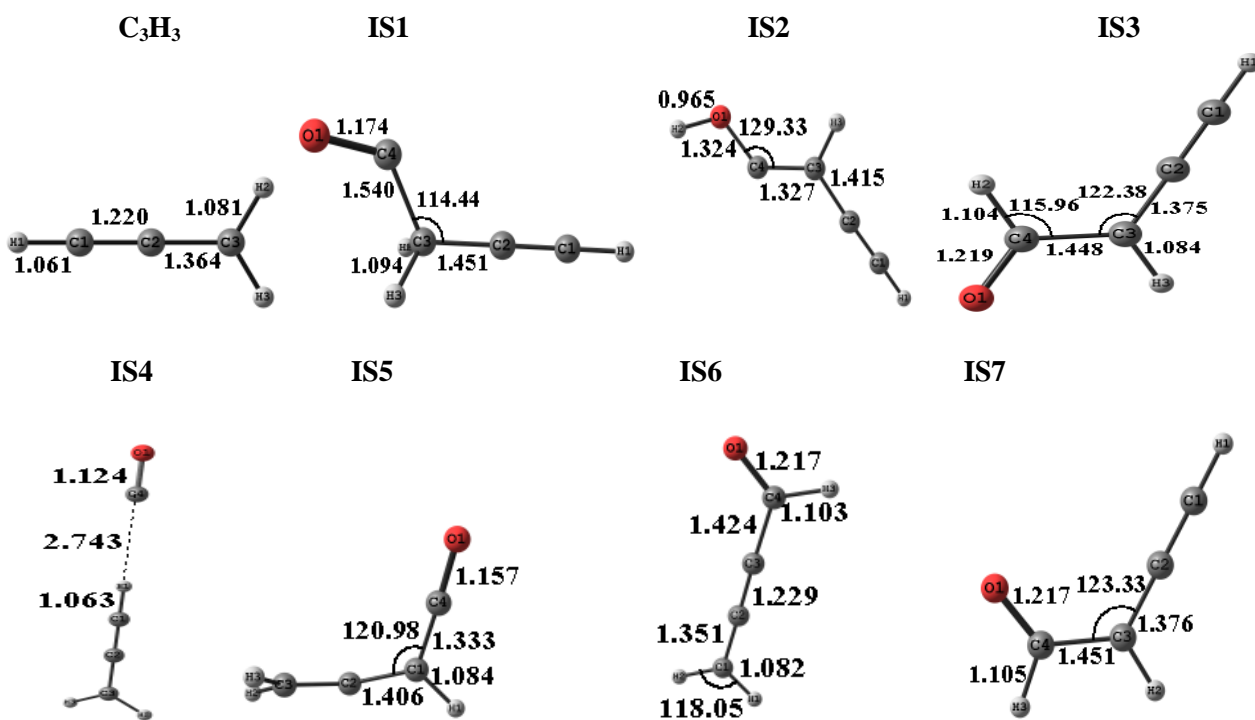
Ngoài ra, trạng thái chuyển tiếp TS1/3 (40,7 kcal/mol) là quá trình nguyên tử H di chuyển từ nguyên tử  $C_3$  sang  $C_4$ , với độ dài liên kết  $C_3-H$  và  $C_4-H$  là 1,445 Å và 1,301 Å. Khi hợp chất trung gian IS3 hình thành đồng thời giải phóng ra năng lượng 10,0 kcal/mol. Từ đây, xảy ra quá trình xoay cấu hình chuyển từ dạng *trans* sang dạng *cis* thông qua TS3/7 với hàng rào năng lượng khá thấp -11,0 kcal/mol. Hợp chất IS7 hình thành với năng lượng tương quan -8,2 kcal/mol. Quá trình cắt đứt trực tiếp liên kết  $C_3-C_4$  tạo thành gốc CHO và phân tử CHCCH (P2) cần một năng lượng lớn 90,7 kcal/mol. Sản phẩm này cũng có thể tạo ra từ IS3 tương tự IS7, nhưng về mặt năng lượng quá trình hình thành gốc HCO này không thuận lợi. Như vậy, với các đường phản ứng đi qua IS1 hình thành nên bốn sản phẩm khác nhau P1, P2 và P4. Xét về mặt năng lượng, từ bề mặt phản ứng cho thấy sản phẩm P4 thuận lợi hơn cả.

Mặt khác, khi phân tử tấn công vào  $C_1$  hình thành hợp chất trung gian IS5 (-5,7 kcal/mol) với hàng rào 6,6 kcal/mol. Góc liên kết  $\angle C_2C_1C_4$  có giá

trị 120,98<sup>0</sup> phù hợp với sự lai hóa sp<sup>2</sup> của nguyên tử C<sub>1</sub>. Xuất phát từ IS5, vượt qua các hàng rào năng lượng khác nhau ta thu được hợp chất trung gian IS6 và IS8. Nguyên tử H bứt khỏi liên kết C3-H hình thành liên kết mới C4-H thông qua TS5/6 với năng lượng tương quan 36,3 kcal/mol tạo thành IS6. Quá trình này tỏa ra một nhiệt lượng nhỏ có giá trị 1,7 kcal/mol. Từ IS6, hai nguyên tử H liên kết trực tiếp với nguyên tử C1 đồng thời bứt ra và hình thành liên kết H-H qua trạng thái chuyển tiếp TS6/P7 (83,3 kcal/mol). Trong cấu trúc TS6/P7, khoảng cách liên kết C1-H và C2-H tương ứng là 1,376 Å và 1,814 Å, liên kết bị kéo dài khá lớn so với độ dài trong hợp chất trung gian IS6 (1,082 Å). Đồng thời liên kết H-H được rút ngắn đáng kể với giá trị 0,833 Å. Khi hình thành liên kết H-H và tạo ra phân tử H<sub>2</sub> quá trình vượt qua hàng rào có năng lượng khá lớn 90,7 kcal/mol. Bên cạnh đó sản phẩm P7 có năng lượng tương quan là 75,0 kcal/mol. Quá trình hình thành sản phẩm P7, cần vượt qua hàng rào năng lượng lớn, đồng thời là phản ứng thu nhiệt. Để so sánh với quá trình trên, ta xét quá trình từ IS5 nguyên tử H di chuyển từ C3 sang C2 hình thành IS8 (4,6 kcal/mol). Quá trình trên cần cung cấp một năng lượng có giá trị 10,3 kcal/mol và vượt qua TS5/8 (43,4 kcal/mol). Trong TS5/8, liên kết C3-H bị kéo dài ra từ 1,083 Å trong IS5 lên 1,322 Å, đồng thời khoảng cách H-C2 được rút ngắn còn 1,261 Å.

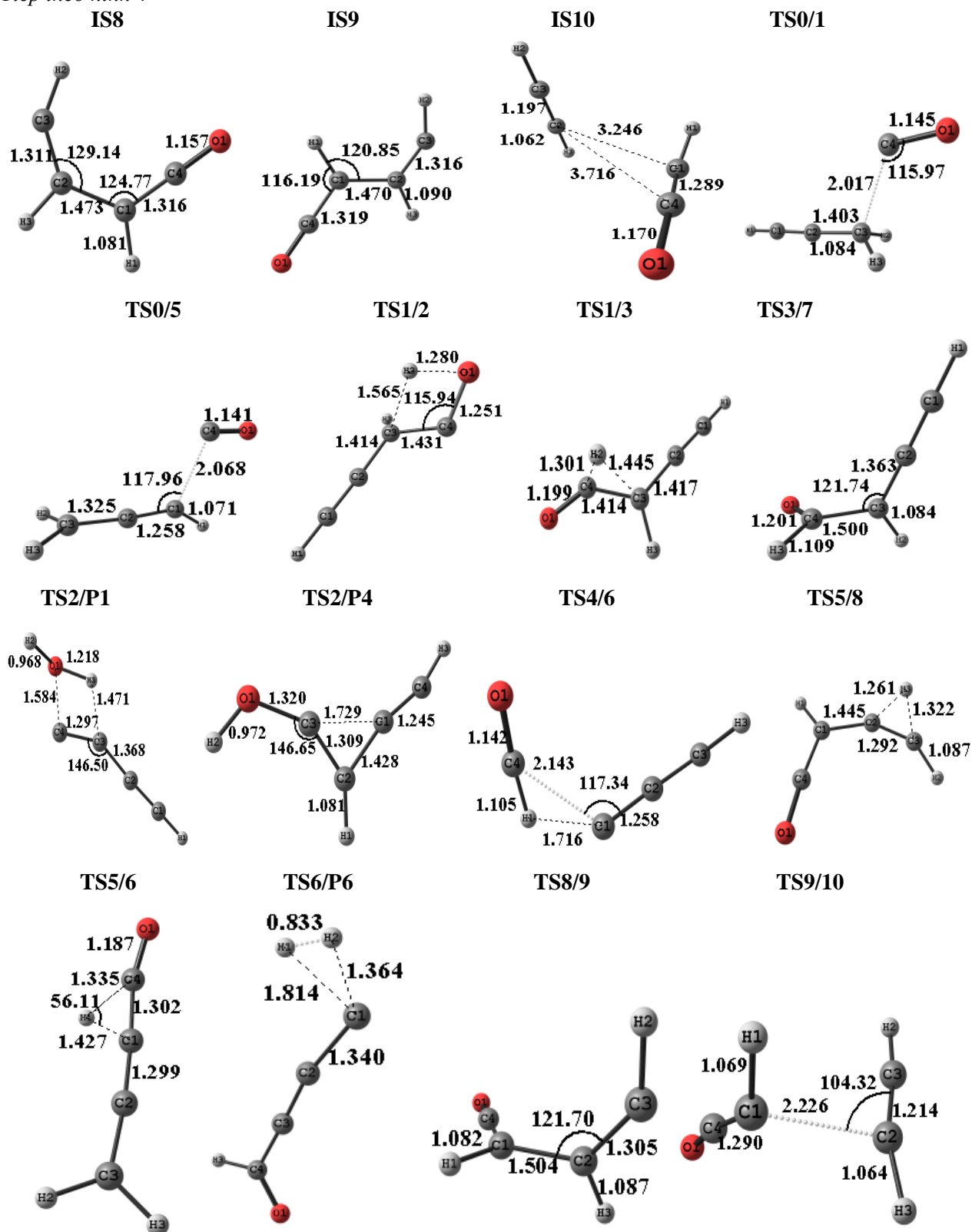
Khi liên kết C3-H đứt hẳn và hình thành liên kết mới C2-H ta thu được IS8. Hợp chất trung gian IS9 được hình thành qua quá trình quay cấu hình của IS8. Hai nguyên tử H1 và H3 ở dạng *cis* trong IS8 (4,6 kcal/mol) quay sang dạng *trans* trong IS9 (3,2 kcal/mol). Khi liên kết C2-C1 bị phá vỡ với hàng rào năng lượng 31,5 kcal/mol thông qua trạng thái chuyển tiếp TS9/10. Một liên kết yếu giữa phân tử C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> và gốc HCCO được hình thành trong hợp chất trung gian I10 với năng lượng tương quan 30,7 kcal/mol. Khi giải phóng hoàn toàn phân tử C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> cần cung cấp một nhiệt lượng 6,9 kcal/mol. Sản phẩm P5 thu được khá thuận lợi về mặt năng lượng. Nhiệt lượng cung cấp thấp nhất trong bề mặt phản ứng.

Ngoài ra, phân tử CO có thể hình thành một liên kết yếu với gốc C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> khi hình thành hợp chất trung gian IS4. Từ cấu trúc IS4 ta nhận thấy khoảng cách liên kết C4-H1 khá xa 2,743 Å. Từ đây, hình thành cơ chế chèn tách khi nguyên tử H1 bứt khỏi liên kết C1-H1 thì hai liên kết C4-H1 và C4-C1 được hình thành đồng thời trong TS4/6. Thông qua TS4/6, IS6 được hình thành, quá trình này giải phóng một năng lượng 2,0 kcal/mol. Từ IS6, giải phóng gốc HCO và CH<sub>2</sub>CC (P3) tương ứng quá trình cắt đứt liên kết C3-C4, đồng thời cần cung cấp một lượng nhiệt 82,7 kcal/mol.



Hình 4: Cấu trúc chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + CO  
[Độ dài liên kết (Å), góc liên kết (°)]

Tiếp theo hình 4



Hình 4: Cấu trúc chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng  $C_3H_3 + CO$   
[Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ( $^\circ$ )]

Như vậy, với hệ phản ứng giữa gốc  $C_3H_3$  và phân tử  $CO$  ta thu được 6 sản phẩm. Từ bề mặt thế

năng ta nhận thấy, hầu hết các quá trình hình thành sản phẩm đều thu nhiệt. Trong đó, sản phẩm P5

(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + CHCO) có năng lượng tương quan bé nhất, sản phẩm ưu tiên nhất. Bên cạnh đó các sản phẩm cắt đứt trực tiếp liên kết thường có năng lượng cao do liên kết C-C bền vững tương ứng P2 và P3.

Từ các tính toán ta có kết quả thông số nhiệt động của hệ phản ứng được hiệu chỉnh ở nhiệt độ 298 K bảng 3. Dựa vào các thông số này, ta nhận thấy các quá trình hình thành sản phẩm đều là quá trình thu nhiệt. 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.

Bảng 3: Giá trị các thông số nhiệt động học của hệ C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> với CO

Đường phản ứng	$\Delta H^0$ (kcal/mol)	$\Delta G^0$ (kcal/mol)
P1 (HCCCC + H <sub>2</sub> O)	72,38	72,66
P2 (HCCCH + CHO)	88,08	86,52
P3 (H <sub>2</sub> CCC + CHO)	80,68	79,31
P4 (v-HCCHCOH)	50,83	61,86
P5 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CHCO)	35,75	36,55
P6 (CCCCHO + H <sub>2</sub> )	81,02	82,31

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng việc sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ B3LYP/6-311++G(3df,2p) chúng tôi đã tối ưu hoá được các cấu trúc và xác định được năng lượng của chất phản ứng, hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm của hệ phản ứng C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> và CO. Đã xác định được phân tử CO tấn công thuận lợi hơn vào nguyên tử C1, hình thành hợp chất IS5, từ đây thu được các sản phẩm có năng lượng thấp và hàng rào năng lượng tương ứng thấp hơn. Kết quả cho thấy hướng phản ứng này được ưu tiên hơn.

Kết quả từ bề mặt thế năng cũng như các giá trị nhiệt động lực học tính được cho thấy hướng tạo thành sản phẩm P5 (HCCH + CHCO) là thuận lợi nhất về mặt năng lượng. Ngoài ra, đường phản ứng tạo sản phẩm P2 (HCCCH + CHO) là khó xảy ra do quá trình hình thành sản phẩm cần cung cấp năng lượng lớn.

**Lời cảm ơn.** Tác giả trân trọng cảm ơn Nafosted Việt Nam tài trợ cho công trình này thông qua đề

Liên hệ: **Ngô Tuấn Cường**

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

tài, mã số 104-06-2015-85.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đặng Thị Hồng Minh, Phạm Văn Tiến, Nguyễn Thị Minh Huệ, *Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa gốc Propargyl với phân tử oxi bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*, Tạp chí Hóa học, **51(2C)**, 851-856 (2013).
- Wei Quan Tian, Yan Alexander Wang. *J. Org. Chem.*, **69(13)**, 4299-4308 (2004).
- Ikchoon Lee, Chan Kyung Kim, Bon-Su Leea, Tae-Kyu Ha. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **279**, 191-205 (1993).
- Wei Jiang SI, Shu Ping Zhuo, Guan Zhi Ju. *Chinese Chemical Letters*, **15(5)**, 627-630 (2004).
- S. R. Schofield, N. J. Curson, M. Y. Simmons, O. Warschkow, N. A. Marks, H. F. Wilson, D. R. McKenzie, P. V. Smith, M. W. Radny. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **4**, 609-613 (2006).
- Hema Munjal, K L Baluja. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **40**, 1713 (2007)
- Michael D. Hoops and Bruce S. Ault. *The Journal of Physical Chemistry A*, **112(24)**, 5368-5377 (2008).
- Kwon LK, Nam MJ, Youn SE, Joo SK, Lee H, Choi JH. *Crossed-beam radical-radical reaction dynamics of O(<sup>3</sup>P)+ C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> -->H(<sup>2</sup>S)+C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O*, *Journal of Chemical Physics*, 124(20), 204320 (2006).
- Peter A. Hamilton and Timothy P. Murrells. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2(81)**, 1531-1541, (1985).
- Adam J. Delson, Bruce S. Ault. *The Journal of Physical Chemistry A*, **110(51)**, 13786-13791 (2006).
- Slawomir Berski, Zdzislaw Latajka. *Chemical Physics Letters*, **426**, 273-279 (2006).
- Hue Minh Thi Nguyen, Shaun Avondale Carl, Jozef Peeters, Minh Tho Nguyen. *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. *Journal of Chemical Physics*, **122**, 114307 (2005).
- Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*; Second edition, John Wiley & Sons, Ltd (2007).
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel,..., J. A. Pople. *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, (2009).
- Steven E. Wheeler, Kenneth A. Robertson, Wesley D. Allen, and Henry F. Schaefer, *Thermochemistry of Key Soot Formation Intermediates: C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> Isomers*, Center for Computational Chemistry University of Georgia, Athens, GA 30602 (2007).

