

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG GIỮA C_2H VÀ C_2H_5CN

Trần Quốc Trị¹, Nguyễn Thị Minh Huệ²

¹Khoa Hoá học Trường Đại học Đồng Tháp

²Khoa Hóa học và Trung tâm khoa học tính toán Trường ĐHQG Hà Nội

Đến Tòa soạn 5-2-2010

Abstract

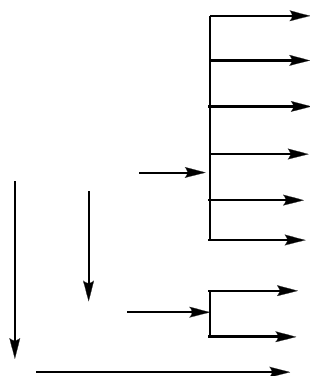
The reaction mechanism of the Ethynyl radical and propanenitrile has been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the BHandHLYP functional in conjunction with the 6-311++G(d,p) and 6-311++G(3df,2p) basis sets. The potential energy surface (PES) for the $C_2H+C_2H_5CN$ system was also established. Calculated results indicate that products of this reaction can be $(HCCH + CH_2CH_2CN)$, $(HCCCH_3+H_2CCN)$, $(HCCH+CH_3CHCN)$, $(H_2CC + CH_2CH_2CN)$, $(H_2CC + CH_3CHCN)$, $(HCCNCCH_2CH_3 + CN)$, $(HCCNCCH_2 + CH_3)$, $(HCCNC + CH_3CH_2)$ and $(HCCCN + CH_3CH_2)$. However, the formation of $(HCCH + CH_3CHCN)$, $(HCCH + CH_2CH_2CN)$ and $(HCCCN + CH_3CH_2)$ is the most favorable. This study is a contribution to the understanding of the reaction mechanisms of the ethynyl radical with many small radicals and molecules in the atmosphere and combustion chemistry.

1. MỞ ĐẦU

Tiếp tục các nghiên cứu trước đây về phản ứng của gốc etynyl (C_2H) với các hợp chất tồn tại trong khí quyển [1 - 14], bài báo này sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu về cơ chế phản ứng giữa gốc etynyl với propanenitrile (C_2H_5CN). Trong quá trình khảo sát cơ chế của phản ứng này, chúng tôi đã tham khảo kết quả nghiên cứu của Zeng-Xia Zhao và các cộng sự [12]. Trong đó với phân tử C_2H_5CN , nhóm nghiên cứu chỉ khảo sát phản ứng tách nguyên tử hydro ở vị trí α (H_α) và vị trí β (H_β) tương ứng với hướng phản ứng (PR1) và (PR2) dưới đây. Do vậy, việc tiếp tục khảo sát một cách đầy đủ hơn cơ chế phản ứng của hệ $C_2H + C_2H_5CN$ là hết sức cần thiết.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Cấu trúc hình học của các chất phản ứng, các



Hình 1: Cơ chế của phản ứng giữa C_2H và C_2H_5CN

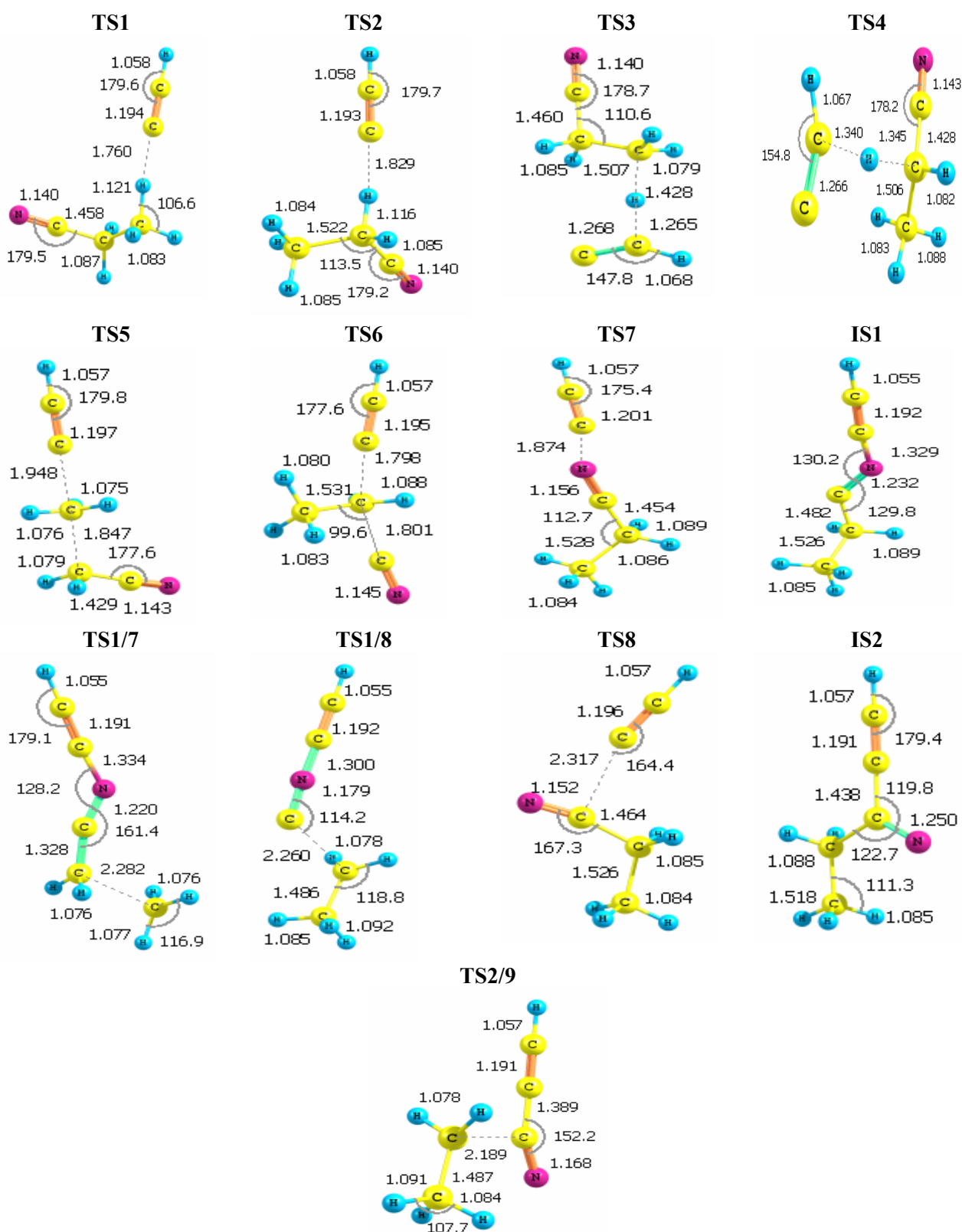
chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và các sản phẩm đều được tối ưu theo phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức BHandHLYP/6-311++g(d,p). Trong đó trạng thái chuyển tiếp đúng được xác định bằng việc phân tích tần số dao động. Năng lượng điểm đơn được cải thiện ở mức tính có bộ hàm cơ sở cao hơn BHandHLYP/6-311++g(3df,2p) [15, 16]. Từ các kết quả nhận được sẽ xác định các thông số nhiệt động và thiết lập bề mặt thế năng của hệ. Các tính toán được tiến hành trên phần mềm Gaussian 03 [16].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc hình học và bề mặt thế năng

Có 9 đường phản ứng được khảo sát và mô tả chi tiết trong hình 1 dưới đây.

Cấu trúc hình học đã tối ưu hóa của sản phẩm trung gian (IS) và trạng thái chuyển tiếp (TS) được trình bày ở hình 2.



Hình 2: Cấu trúc hình học của IS và TS [Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ($^{\circ}$), dấu chấm thay cho dấu phẩy chỉ phần thập phân]

Đường phản ứng 1: Phản ứng 1 là phản ứng tách nguyên tử hydro ở nhóm CH_3 (H_{β}) trong phân tử C_2H_5CN , các chất phản ứng trải qua trạng thái

chuyển tiếp TS1 tạo sản phẩm PR1. Khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS1 ứng với sự chuyển H từ C_2H_5CN sang HCC là 1,760 Å và hàng

rào năng lượng của phản ứng này là 3,0 kJ/mol.

Đường phản ứng 2: Tương tự phản ứng 1, phản ứng 2 là phản ứng tách nguyên tử hydro. Nguyên tử hydro trong phản ứng này được tách từ nhóm CH_2 (H_α) tạo ra sản phẩm C_2H_2 . Để tạo ra sản phẩm, các chất phản ứng trải qua trạng thái chuyển tiếp TS2, khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS2 là 1,829 Å và hàng rào năng lượng của phản ứng này là 2,5 kJ/mol.

Đường phản ứng 3: Phản ứng 3 cũng là phản ứng tách nguyên tử H_β , nhưng khác với phản ứng 1 nguyên tử H_β trong phản ứng này liên kết với C1 trong gốc C_2H . Các chất phản ứng trải qua trạng thái chuyển tiếp TS3 tạo sản phẩm PR3. Khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS3 là 1,265 Å và 1,428 đây là những khoảng cách ứng với sự chuẩn bị hình thành liên kết C1-H của gốc etinyl và sự phân li liên kết C-H của nhóm CH_3 . Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 58,0 kJ/mol.

Đường phản ứng 4: Trong phản ứng 4 nguyên tử H_α được tách ra tạo liên kết với C1 tạo ra một sản phẩm tương tự trong phản ứng 3 (CH_2C). Để có sản phẩm PR4, các chất phản ứng phải đi qua trạng thái chuyển tiếp TS4. Khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS4 ứng với sự phân cắt và hình thành liên kết C-H là 1,345 Å và 1,340 Å. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 44,9 kJ/mol.

Trong số bốn phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydro, thứ tự ưu tiên xảy ra được sắp xếp theo trật tự: phản ứng 2 > phản ứng 1 > phản ứng 4 > phản ứng 3. Kết quả này cho thấy, phản ứng tách nguyên tử H_α dễ hơn so với nguyên tử H_β điều này có thể được giải thích do độ bền cao hơn của gốc bậc hai so với gốc bậc một.

Đường phản ứng 5: Phản ứng 5 là phản ứng thể một giai đoạn. Trong phản ứng này, gốc CH_2CN của $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ được thay thế bằng gốc HCC tạo sản phẩm là một hydrocacbon không no liên kết ba, các khoảng cách C-C trong trạng thái chuyển tiếp TS5 lần lượt là 1,948 và 1,847 Å là những khoảng cách phù hợp với liên kết C-C sắp được hình thành và chuẩn bị cắt đứt hoàn toàn. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 104,7 kJ/mol.

Đường phản ứng 6: Phản ứng 6 là một phản ứng thể, trong đó nhóm CN được thay thế bằng nhóm C_2H . Khoảng cách C-C trong trạng thái chuyển tiếp TS6 lần lượt là 1,798 và 1,801 Å tương ứng chuẩn bị hình thành liên kết C-C mới giữa gốc C_2H và gốc C_2H_5 và cắt đứt liên kết C-C với gốc CN. Hàng rào năng lượng của TS6 là 180,9 kJ/mol.

Đường phản ứng 7: Phản ứng 7 là phản ứng hai giai đoạn. Ở giai đoạn thứ nhất, các chất phản ứng qua trạng thái chuyển tiếp TS7 tạo sản phẩm trung gian IS1. Trạng thái chuyển tiếp TS7 được hình thành do sự cộng gốc C_2H qua nguyên tử C3 vào

nguyên tử N của $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, khoảng cách C-N ở đây là 1,874 Å. Hàng rào năng lượng của giai đoạn này là 8,8 kJ/mol. Giai đoạn hai của phản ứng được xuất phát từ IS1 trải qua trạng thái chuyển tiếp TS1/7 để tạo ra sản phẩm PR7. Trạng thái chuyển tiếp TS1/7 được hình thành do sự phân cắt liên kết C-C của IS1 tạo thành gốc CH_3 , khoảng C-C ở đây là 2,282 Å và hàng rào năng lượng của quá trình này là 13,8 kJ/mol.

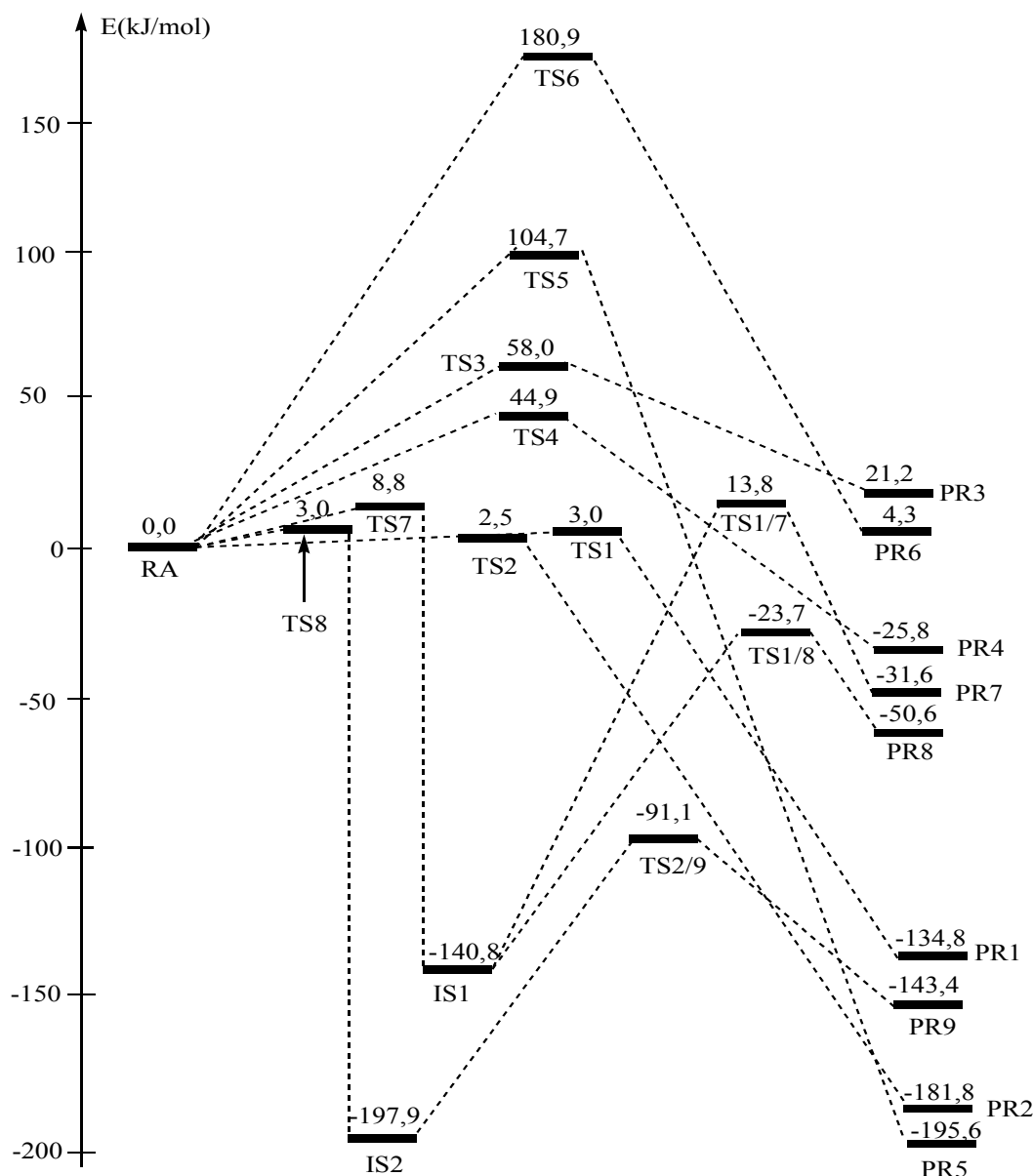
Đường phản ứng 8: Đây cũng là phản ứng hai giai đoạn, giai đoạn một của phản ứng 8 cũng là giai đoạn một của phản ứng 7. Giai đoạn hai được bắt đầu từ IS1 qua trạng thái chuyển tiếp TS1/8 tạo thành sản phẩm PR8. Trạng thái chuyển tiếp TS1/8 được hình thành do sự phân cắt liên kết C-C trong IS1 để tạo ra gốc C_2H_5 , khoảng C-C ở đây là 2,260 Å và hàng rào năng lượng của sự hình thành sản phẩm PR8 là -23,7 kJ/mol.

Đường phản ứng 9: Tương tự phản ứng 7, giai đoạn một của phản ứng 9 là phản ứng cộng. Ở giai đoạn này, hệ các chất phản ứng đi qua trạng thái chuyển tiếp TS8 hình thành nên sản phẩm trung gian IS2. Trạng thái chuyển tiếp TS8 được hình thành do sự tấn công của nguyên tử C3 của gốc C_2H vào nguyên tử C liên kết ba với N của $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, khoảng cách C-C ở đây là 2,317 Å. Hàng rào năng lượng của giai đoạn này là 3,0 kJ/mol. Giai đoạn hai của phản ứng được xuất phát từ IS2 qua trạng thái chuyển tiếp TS2/9 để hình thành sản phẩm PR9. Trạng thái chuyển tiếp TS2/9 được hình thành do sự phân cắt liên kết C-C, khoảng C-C ở trạng thái chuẩn bị phân cắt là 2,189 Å và hàng rào năng lượng của TS2/9 là -91,1 kJ/mol.

Năng lượng của các chất phản ứng, trạng thái chuyển tiếp và các chất trung gian trong bề mặt thế năng, được trình bày ở hình 3.

Từ bề mặt thế năng của phản ứng có thể thấy khả năng xảy ra của các đường phản ứng là khá phức tạp. Về mặt động học, sự tạo thành các sản phẩm PR3, PR5, PR6, với các giá trị hàng rào năng lượng tương ứng là 58,0; 104,7 và 180,9 kJ/mol là những phản ứng khó xảy ra. Trái lại, sự tạo thành các sản phẩm PR1, PR2, PR9 lại rất dễ xảy ra vì hàng rào năng lượng của các đường phản ứng này rất thấp và thấp nhất trên bề mặt thế năng. Các đường phản ứng tạo thành các sản phẩm PR7, PR8 là những phản ứng có giai đoạn đầu giống nhau nhưng ở giai đoạn tiếp theo chúng khác nhau về hàng rào năng lượng của các trạng thái chuyển tiếp, kết quả là sự hình thành sản phẩm là PR8 là thuận lợi hơn PR9.

Như vậy, trong các đường phản ứng giữa C_2H và $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, mọi sự quan tâm đều hướng tới phản ứng 1, 2 và 9 vì đây là những phản ứng có khả năng xảy ra nhất. Ngoài ra các phản ứng 7 và 8 cũng là những phản ứng nhiều triển vọng.



Hình 3: Bề mặt thế năng của phản ứng giữa C_2H và C_2H_5CN

3.2. Nhiệt động học của sự hình thành sản phẩm

Kết quả tính toán các thông số nhiệt động ở điều kiện chuẩn cho thấy biến thiên thế đẳng áp-đẳng nhiệt của các phản ứng tạo thành sản phẩm PR1, PR2, PR4, PR5, PR7, PR8 và PR9 đều có giá trị âm, điều này cho thấy các phản ứng này hoàn toàn có thể xảy ra. Các phản ứng tạo nên sản phẩm PR3 và PR6 có biến thiên thế đẳng nhiệt đẳng áp dương nên các đường phản ứng này không thể xảy ra. Một đại lượng nhiệt động khác cần được quan tâm vì nó gắn liền với thực nghiệm là biến thiên entanpy của phản ứng. Kết quả tính được cho thấy biến thiên entanpy của phản ứng tạo PR1, PR2, PR9 tương ứng là -134,8; -181,8; -143,3 kJ/mol. Hiện nay chúng tôi vẫn chưa tìm được bất kỳ thông tin thực nghiệm nào liên quan đến biến thiên entanpy của các phản ứng này [17], hy vọng rằng sẽ có sự phù hợp tốt giữa kết quả tính lý thuyết với những giá trị thực nghiệm sẽ

được tìm ra trong một ngày gần đây. Mặt khác, khi so sánh kết quả tính của chúng tôi với kết quả tham khảo ở [12] về biến thiên entanpy của phản ứng tạo thành sản phẩm PR1(-141,3 kJ/mol) và sản phẩm PR2 (-189,6 kJ/mol) cho thấy có sự phù hợp tốt với nhau.

3.3. Một số điểm chung về cơ chế phản ứng giữa C_2H với R-CN

Về cơ bản, sản phẩm chính của phản ứng giữa C_2H với R-CN (R=H, CH_3 , C_2H_5) được dự đoán có thể là C_2H_2 và HCCCN, ngoài các sản phẩm trên phản ứng còn có khả năng tạo thành nhiều sản phẩm khác nhưng nhìn chung đây là những sản phẩm dễ tạo thành nhất. Nhận xét này được rút ra trên cơ sở các tính toán về hàng rào năng lượng và biến thiên entanpy của phản ứng tạo thành các sản phẩm này được tổng kết ở bảng dưới đây.

Bảng 4: Hàng rào năng lượng và biến thiên entanpy của các phản ứng tạo thành sản phẩm C₂H₂ và HCCCN [9, 11]

| Chất phản ứng | HCN | | CH ₃ CN | | C ₂ H ₅ CN | |
|------------------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|----------------------------------|--------|
| | C ₂ H ₂ | HCCCN | C ₂ H ₂ | HCCCN | C ₂ H ₂ | HCCCN |
| Hàng rào năng lượng (kJ/mol) | 39,5 | 4,4 | 6,0 | 5,0 | 2,5 | 3,0 |
| ΔH_{298}^0 (kJ/mol) | -10,2 | -105,9 | -164,8 | -133,3 | -181,8 | -143,4 |

Các số liệu ở bảng 4 cho thấy đối với việc tạo thành sản phẩm HCCCN từ các chất phản ứng khác nhau, hàng rào năng lượng biến đổi không theo qui luật. Điều này là hoàn toàn có thể chấp nhận được vì con đường để tạo ra sản phẩm này từ các chất phản ứng khác nhau là khác nhau. Trái lại, phản ứng tạo ra sản phẩm C₂H₂ là phản ứng một giai đoạn nên giá trị hàng rào năng lượng ứng với sự tạo thành sản phẩm này của các chất phản ứng khác nhau là khác nhau nhưng có qui luật. Ở đây, hàng rào năng lượng tạo C₂H₂ giảm dần từ HCN (39,5) đến CH₃CN (4,4) và cuối cùng là C₂H₅CN (2,5). Như vậy, sự gia tăng về độ lớn của gốc hidrocacbon trong R-CN đã làm giảm hàng rào năng lượng của phản ứng tách H tạo ra sản phẩm C₂H₂.

4. KẾT LUẬN

Áp dụng phương pháp hóa học lượng tử và phần mềm tính toán, chúng tôi đã thiết lập được bề mặt thế năng của hệ phản ứng C₂H + C₂H₅CN. Kết quả cho thấy khả năng xảy ra đường phản ứng 2 tạo sản phẩm PR2 (HCCH + CH₃CHCN), đường phản ứng 9 tạo thành sản phẩm PR9 (HCCCN + CH₃CH₂) và đường phản ứng 1 tạo thành sản phẩm PR1 (HCCH + CH₂CH₂CN) là thuận lợi hơn cả. Giá trị biến thiên entanpy của phản ứng các phản ứng này tương ứng là -142,39, -189,58, -148,12 kJ/mol. Ngoài ra, các thông số cấu trúc, nhiệt động kèm theo cũng được xác định và thảo luận chi tiết.

Trân trọng cảm ơn Nafosted Việt Nam tài trợ cho công trình này thông qua đề tài có mã số 104.03.2010.29.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Sumathi and M. T. Nguyen. J. Phys. Chem. A; 102, 8013 (1998).
2. Benny Ceusters, Hue Minh Thi Nguyen, Jozef Peeters, and Minh Tho Nguyen. Chemical Physics, 262 (2-3), 243 - 252 (2000).
3. Benny Ceusters, Hue Minh Thi Nguyen, Jozef Peeters, and Minh Tho Nguyen. Chemical Physics Letters, 329 (5-6), 412 - 420 (2000).
4. B. Ceusters, Hue Minh Thi Nguyen, M. T. Nguyen, J. Peeters, and L. Vereecken. Physical Chemistry-Chemical Physics, 3, 3070 - 3074 (2001).
5. Jozef Peeters, Benny Ceusters, Hue Minh Thi Nguyen and Minh Tho Nguyen. Journal of Chemical Physics, 116, 3700 - 3709 (2002).
6. Shaun A. Carl, Hue Minh Thi Nguyen, Minh Tho Nguyen, and Jozef Peeters. Journal of Chemical Physics 118 (24) 10996 - 11008 (2003).
7. Hue Minh Thi Nguyen, Asit K. Chandra, Jozef Peeters, and Minh Tho Nguyen. Journal of Physical Chemistry A, 108 (3) 484 - 489 (2004).
8. Shaun A. Carl, Hue Minh Thi Nguyen, Rehab Ibrahim M. Elsamra, Minh Tho Nguyen, and Jozef Peeters. Journal of Chemical Physics, 122, 114307 (2005).
9. Trần Quốc Trị, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Văn Tân, Trần Thành Huế. Tạp chí Hoá học, T. 47 (6A), 394 - 399 (2009).
10. Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Quốc Trị, Trần Văn Tân. Tạp chí Hoá học, T. 48 (6), 763 - 767 (2010).
11. Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Quốc Trị. Tạp chí Hoá học, đã gửi đăng 2010.
12. Zeng-Xia Zhao, Jing-Yao Liu, Li Wang, Hong-Xing Zhang, Chun-Yuan Hou, and Chia-Chung Sun. J. Phys. Chem. A, 112, 8455 - 8463 (2008).
13. Boris Nizamov, Stephen R. Leone. J. Phys. Chem. A, 108, 1746-1752 (2004).
14. Alexander Landera, Alexander M. Mebel, Ralf I. Kaiser. Chemical Physics Letters 459, 54 - 59 (2008).
15. Frank Jensen. Introduction to Computational Chemistry; Second edition, John Wiley & Sons, Ltd (2007).
16. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, <http://cccbdb.nist.gov/>