

BƯỚC ĐẦU KHẢO SÁT LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA GỐC ETINYL VỚI METANOL

Trần Quốc Trị¹, Nguyễn Thị Minh Huệ²

¹Khoa Hóa học Trường Đại học Đồng Tháp

²Khoa Hóa học và Trung tâm Khoa học Tính toán Trường ĐHSPT Hà Nội

Đến Tòa soạn 5-02-2010

Abstract

The reaction mechanism of the ethynyl radical (C_2H) with methanol (CH_3OH) has been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional in conjunction with the 6-311++G(d,p) and 6-311++G(3df,2p) basis sets. The potential energy surfaces describing these processes were been constructed. The products of ($C_2H_2+CH_2OH$), ($C_2H_2+CH_3O$), ($HCCCH_3+OH$), (H_2CC+CH_2OH), ($HC(C)CH_3+OH$), ($HCCOH+CH_3$), ($CCHOH+CH_3$), (H_2CC+CH_3O), ($HCCCH_2OH_{trans}+H$), ($HCCCH_2OH_{cis}+H$), ($HC(C)CH_2HO+H$), ($C_2H_3+CH_2O$) can be found. However, the present work indicates that the formation of ($C_2H_2+CH_2OH$), ($C_2H_2+CH_3O$) is the most favorable. Our results contribute to a more complete understanding about the reaction mechanism of the C_2H radical with CH_3OH .

1. MỞ ĐẦU

Metanol (CH_3OH) là một hóa chất phổ biến trong công nghiệp. Trong tự nhiên tồn tại một lượng nhỏ metanol do sự phân giải chất hữu cơ của vi sinh vật yếm khí và trong khí quyển của một số vì sao. Tính chất hóa học của metanol thuộc tính chất kinh điển của ancol đã được nghiên cứu đầy đủ từ rất sớm và gần đây có một số công trình nghiên cứu về phản ứng của metanol với thủy ngân (Hg) tạo nên gốc metoxy (CH_3O) [1]. Với nguyên tử clo, brom tạo nên sản phẩm trong đó có CH_2OH và CH_3O [2, 3], với gốc OH tạo nên nhiều sản phẩm khác nhau [4]. Đặc biệt là nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết về cơ chế phản ứng của metanol với gốc CH tạo ra một hệ thống các sản phẩm phong phú và đa dạng [5, 6]. Các nghiên cứu trên đây đã cho thấy tính chất đa dạng về khả năng phản ứng của CH_3OH . Việc tiếp tục nghiên cứu cơ chế phản ứng của những tác nhân mới với CH_3OH là việc làm cần thiết và càng cần thiết hơn khi metanol ngày càng được sử dụng nhiều dưới dạng nhiên liệu.

Tiếp tục các nghiên cứu trước đây về phản ứng của gốc etinyl (C_2H) với các hợp chất tồn tại trong khí quyển [7 - 14], bài báo này sẽ trình bày các kết quả bước đầu khảo sát về cơ chế phản ứng, dự đoán các sản phẩm có thể thu được cũng như các sản phẩm ưu tiên của hệ phản ứng giữa gốc etinyl với metanol.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 [15]. Cấu trúc hình học của các

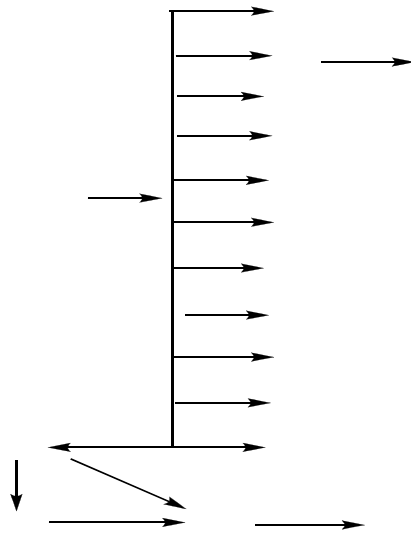
chất đều được tối ưu theo phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức UB3LYP/6-311++G(d,p). Sự xác định đúng một trạng thái chuyển tiếp tìm được ngoài việc phân tích tần số dao động cũng có thể được kiểm tra thêm bằng cách tính tọa độ nội phản ứng (IRC). Năng lượng điểm đơn được tính ở mức cao hơn UB3LYP/6-311++G(3df,2p). Kết quả thu được sẽ cho phép thiết lập bề mặt thế năng và từ đó biết được thứ tự ưu tiên của mỗi đường phản ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Bề mặt thế năng của phản ứng

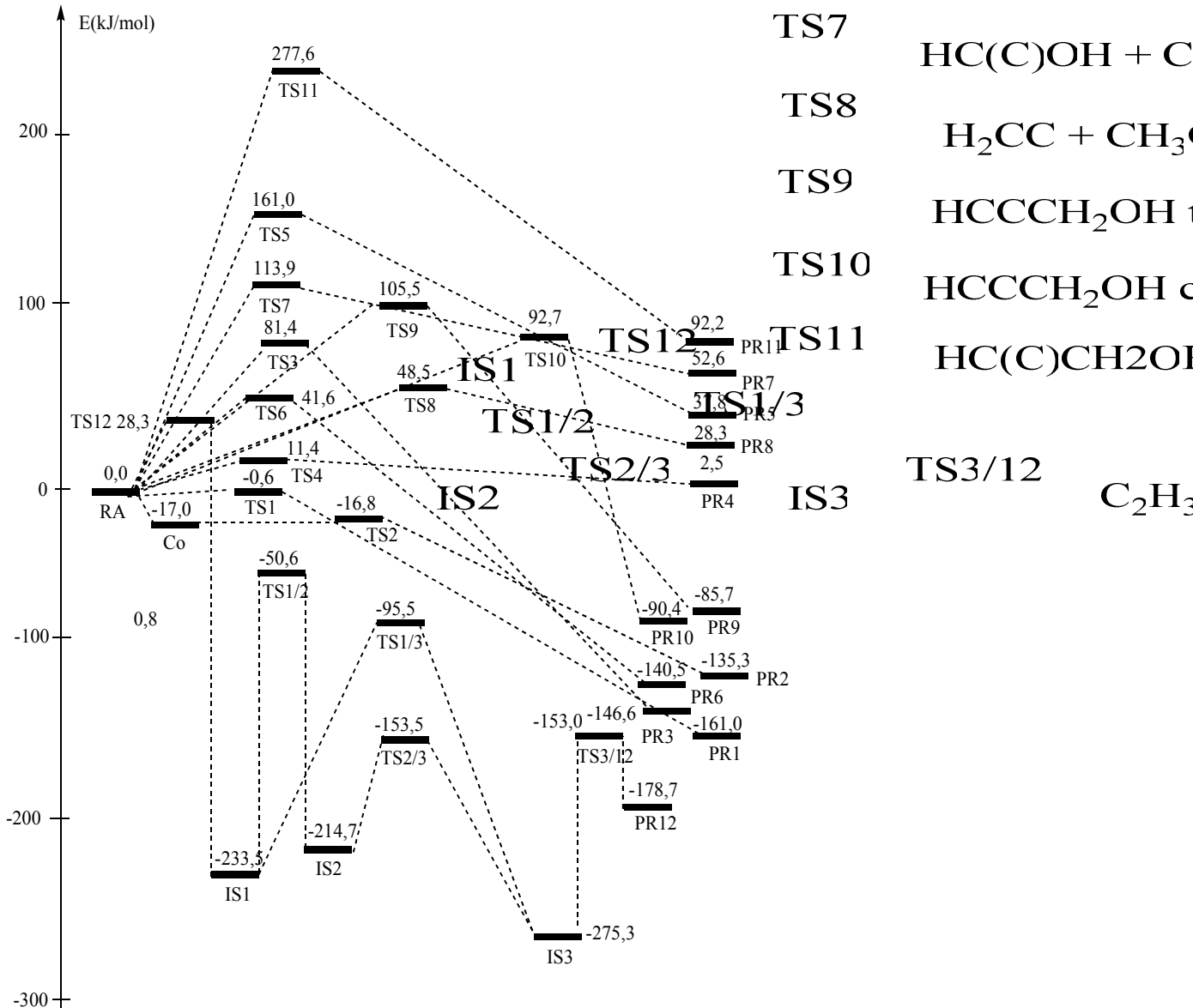
Có 12 đường phản ứng được khảo sát và mô tả chi tiết trong sơ đồ hình 1.

Quan sát trên bề mặt thế năng (được trình bày ở hình 2), trong nhóm các phản ứng một giai đoạn (phản ứng tạo thành các sản phẩm từ PR1 đến PR11) hệ chất phản ứng chỉ trải qua một trạng thái chuyển tiếp duy nhất. Giá trị hàng rào năng lượng (từ -16,8 kJ/mol của TS2 đến 277,6 kJ/mol đối với TS11) cho thấy các phản ứng thuộc nhóm này có sự khác biệt lớn về khả năng xảy ra. Thứ tự ưu tiên tạo ra các sản phẩm theo trật tự: PR2 > PR1 > PR4 > PR6 > PR8 > PR3 > PR10 > PR9 > PR7 > PR5 > PR11. Trong tất cả các phản ứng này, phản ứng tạo PR11 khó khăn nhất. Sự thuận lợi đối với phản ứng tạo sản phẩm PR1, PR2 phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đây [2 - 4]. Ngoài ra các phản ứng 3, 4, 6, 8 và 10 cũng là những đường phản ứng cần được quan tâm. Sản phẩm trung gian IS1 được hình thành khi hệ chất phản ứng đi qua trạng thái chuyển tiếp TS12. Đây là một giai đoạn quan trọng trong toàn bộ cơ



- TS1 $C_2H_2 + CH_2O$
- Co TS2 C
- TS3 $HCCCH_3 + OH$
- TS4 $H_2CC + CH_2O$
- TS5 $HC(C)CH_3 +$
- TS6 $HCCOH + C$
- TS7 $HC(C)OH + C$
- TS8 $H_2CC + CH_3O$
- TS9 $HCCCH_2OH +$
- TS10 $HCCCH_2OH +$
- TS11 $HC(C)CH_2OH +$
- TS12 $C_2H_3 +$

Hình 1: Sơ đồ cơ chế phản ứng giữa C_2H và CH_3OH (Co: phức trung gian; TS: trạng thái chuyển tiếp; IS: Sản phẩm trung gian; PR: sản phẩm)



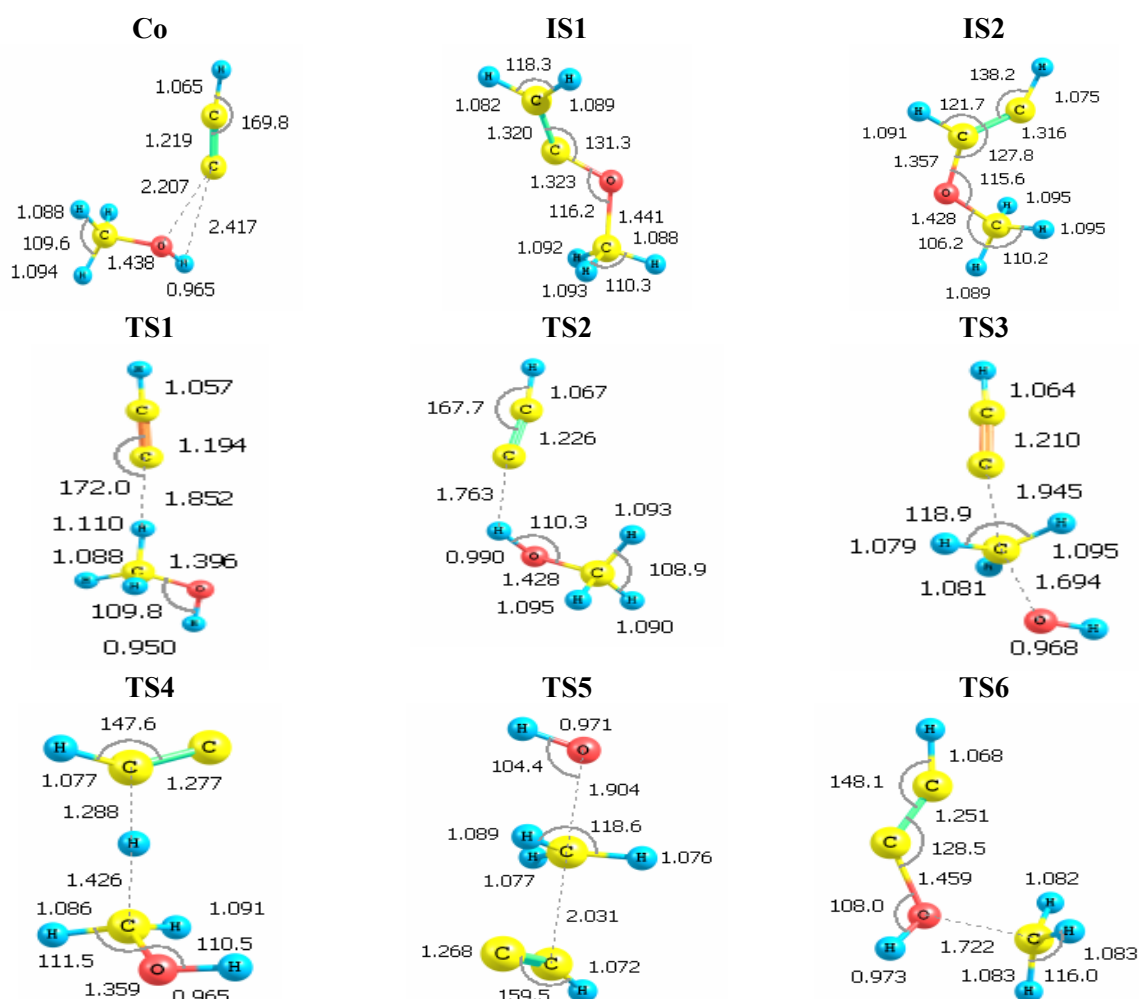
Hình 2: Bề mặt thế năng của phản ứng giữa C_2H và CH_3OH

chế của phản ứng này, bởi vì từ đây hệ các chất trải qua nhiều quá trình biến đổi để tạo ra nhiều sản phẩm khác nhau. Sự hình thành trạng thái chuyển tiếp TS12 được thực hiện do sự tấn công đồng thời của hai nguyên tử cacbon trong gốc C_2H vào nhóm OH của metanol do đó liên kết O-H bị kéo dài ra ($d = 1,198 \text{ \AA}$ so với $0,960 \text{ \AA}$) đồng thời liên kết C-C trong C_2H cũng bị kéo dài ra ($d = 1,29 \text{ \AA}$ đây là mức trung gian giữa liên kết ba $C\equiv C$ và liên kết đôi $C=C$). Khoảng cách C-O bằng $1,568 \text{ \AA}$ và C-H bằng $1,506 \text{ \AA}$ đây là những khoảng cách thích hợp cho quá trình hình thành các liên kết mới. Các thông tin về cấu trúc xét ở trên khi kết hợp với kết quả tính tần số dao động ($1822,38 \text{ cm}^{-1}$) và độ nhiễm spin ($S^2 = 0,755$) đã khẳng định cấu trúc TS12 là trạng thái chuyển tiếp cho sự hình thành sản phẩm trung gian IS1. Mặt khác, giá trị về hàng rào năng lượng ($28,3 \text{ kJ/mol}$) của trạng thái chuyển tiếp này cùng với giá trị rất thấp về năng lượng của IS1 ($-233,5 \text{ kJ/mol}$) so với hệ chất phản ứng, cho phép khẳng định sự tạo thành IS1 là hoàn toàn thuận lợi.

Sản phẩm trung gian IS2 được hình thành từ IS1, quá trình đồng phân hóa này đi qua trạng thái chuyển tiếp TS1/2, trạng thái ứng với sự chuyển vị nguyên tử hydro, khoảng cách C-H lần lượt bằng

$1,379$ và $1,262 \text{ \AA}$. Hàng rào năng lượng của TS1/2 bằng $-50,6 \text{ kJ/mol}$. Từ IS2 qua trạng thái chuyển tiếp TS2/3 cũng là trạng thái ứng với sự chuyển vị nguyên tử hydro. Cấu trúc của TS2/3 được xác nhận bằng khoảng cách C-H tương ứng với sự chuẩn bị đứt ra và sắp hình thành liên kết tương ứng bằng $1,337$ và $1,391 \text{ \AA}$; tần số dao động cùng với độ nhiễm spin lần lượt là $1803,32 \text{ cm}^{-1}$ và $0,760$. Hàng rào năng lượng của TS2/3 bằng $-153,5 \text{ kJ/mol}$. IS3 cũng có thể được tạo thành từ IS1 thông qua trạng thái chuyển tiếp TS1/3 với giá trị hàng rào năng lượng là $-95,5 \text{ kJ/mol}$. Như vậy, từ IS1 có hai hướng để hình thành nên IS3, kết quả tính cho thấy sự chuyển trực tiếp IS1 thành IS3 là thuận lợi về mặt năng lượng hơn so với hướng đi qua IS2. Từ IS3 qua trạng thái chuyển tiếp TS3/12 ứng với sự cắt đứt liên kết C-O tạo nên sản phẩm PR12(C_2H_3+HCHO), hàng rào năng lượng của TS3/12 là $-153,0 \text{ kJ/mol}$ và năng lượng của PR12 là $-178,7 \text{ kJ/mol}$. Các giá trị này cho phép dự đoán đường phản ứng 12 rất có khả năng xảy ra.

Cấu trúc hình học đã tối ưu hóa đối với các chất trung gian và một số trạng thái chuyển của các quá trình trên được minh họa ở hình 3 (cấu trúc TS1 được tối ưu hóa bằng BHandHLYP).



Hình 3: Cấu trúc chất trung gian và một số trạng thái chuyển tiếp của C_2H và CH_3OH

Bảng giá trị các thông số nhiệt động học của hệ C_2H với CH_3OH

Đường phản ứng	ΔH^0 , kJ/mol	ΔG^0 , kJ/mol	ΔS^0 , J/mol.K
PR1 ($C_2H_2 + CH_2OH$)	-161,6	-158,0	-6,7
PR2 ($C_2H_2 + CH_3O$)	-135,3	-133,5	-18,3
PR3 ($HCCCH_3 + OH$)	-146,6	-145,8	-20,9
PR4 ($H_2CC + CH_2OH$)	2,5	1,0	7,8
PR5 ($HC(C)CH_3 + OH$)	37,8	34,2	-4,1
PR6 ($HCCOH + CH_3$)	-140,5	-135,3	2,5
PR7 ($HC(C)OH + CH_3$)	52,6	53,5	2,4
PR8 ($H_2CC + CH_3O$)	28,3	24,5	4,0
PR9 ($HCCCH_2OH_{trans} + H$)	-85,7	-75,5	-50,7
PR10 ($HCCCH_2OH_{cis} + H$)	-90,4	-70,1	-55,7
PR11 ($HC(C)CH_2OH + H$)	92,2	103,9	-4,2
PR12 ($C_2H_3 + CH_2O$)	-178,7	-194,4	2,6

Trong số 12 phản ứng được khảo sát, các phản ứng 1, 2, 3, 6, 9,10 và 12 là có khả năng xảy ra ở điều kiện tiêu chuẩn do biến thiên thể đẳng nhiệt-đẳng áp có giá trị âm ($\Delta G^0 < 0$). Các phản ứng còn lại không có khả năng tự xảy ra ($\Delta G^0 > 0$). Trong số các phản ứng không xảy ra, phản ứng 5 và 11 là những phản ứng hoàn toàn không thể xảy ra (về mặt nhiệt động học) ở bất kì nhiệt độ nào do yếu tố entanpi và yếu tố entropi đều cản trở. Các phản ứng 4, 7 và 8 không xảy ra ở 298 K nhưng lại có khả năng xảy ra ở nhiệt độ cao hơn (do biến thiên entanpi và biến thiên entropi đều có giá trị dương).

4. KẾT LUẬN

Bước đầu chúng tôi đã xác định được mười hai đường phản ứng thông qua việc thiết lập bề mặt thế năng cho hệ C_2H và CH_3OH . Các kết quả tính được cho thấy, trong mười hai đường phản ứng có hai đường phản ứng không có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học đó là các đường phản ứng 5 và 11, các đường phản ứng còn lại đều có thể xảy ra. Trong số này, các đường phản ứng 1, 2, 3, 9 và 10 ưu tiên xảy ra ở nhiệt độ thấp; các phản ứng 4, 7 và 8 không thuận lợi ở nhiệt độ thấp nhưng có khả năng xảy ra ở nhiệt độ cao hơn; các phản ứng 1, 2, 3, 6 và 12 là thuận lợi nhất về mặt nhiệt động học. 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, mã số 104.03.2010.29.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Arthur R. Knight, Harry E. Gunning. Canadian Journal of Chemistry, Vol. 39 (1961).
- Bo Zhen CHEN, Ming Bao HUANG. Chinese Chemical Letters, Vol. 12(8), 727 - 730 (2001).
- S. Dósbé, T. Bérces, T. Turányi, and F. Márta. J. Phys. Chem., 100(51), 19864 - 19873 (1996).
- Piotr Ulanski, Clemens von Sonntag. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 165 - 168 (1999).
- D. G. Johnson, M. A. Blitz and P. W. Seakins. Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 2549 - 2553 (2000).
- Xiu-bin Zhang, Jian-jun Liu, Ze-sheng Li, Jing-yao Liu, and Chia-chung Sun. J. Phys. Chem. A, 106, 3814 - 3818 (2002).
- R. Sumathi and M. T. Nguyen. J. Phys. Chem. A, 102, 8013 (1998).
- Benny Ceursters, Hue Minh Thi Nguyen, Jozef Peeters, and Minh Tho Nguyen. Chemical Physics, 262(2-3), 243 - 252 (2000).
- Benny Ceusters, Hue Minh Thi Nguyen, Jozef Peeters, and Minh Tho Nguyen. Chemical Physics Letters, 329(5-6), 412 - 420 (2000).
- B. Ceursters, Hue Minh Thi Nguyen, M. T. Nguyen, J. Peeters, and L. Vereecken. Physical Chemistry-Chemical Physics, 3, 3070 - 3074 (2001).
- Jozef Peeters, Benny Ceursters, Hue Minh Thi Nguyen and Minh Tho Nguyen. Journal of Chemical Physics, 116, 3700 - 3709 (2002).
- Shaun A. Carl, Hue Minh Thi Nguyen, Minh Tho Nguyen, and Jozef Peeters. Journal of Chemical Physics, 118(24), 10996 - 11008 (2003).
- Hue Minh Thi Nguyen, Asit K. Chandra, Jozef Peeters, and Minh Tho Nguyen. Journal of Physical Chemistry A, 108(3), 484 - 489 (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).
- Trần Quốc Trị, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Văn Tân, Trần Thành Huệ. Tạp chí Hoá học, T. 47(6A), 394 - 399 (2009).
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

