

## NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA GỐC METYLIDIN VỚI *trans*- VÀ *cis*-HIĐROXIMETYLEN

Nguyễn Hữu Thọ<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Minh Huệ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Tự nhiên - Trường CĐSP Gia Lai

<sup>2</sup>Khoa Hóa học và Trung tâm Khoa học Tính toán - Trường ĐHSP Hà Nội

Đến Tòa soạn 24-12-2010

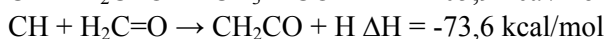
### Abstract

The reaction mechanisms of methylidene radical (CH) with *trans*- and *cis*-hydroxymethylene have been studied theoretically by means Density Functional Theory (DFT) calculations using BHandHLYP method with the basis set aug-cc-pvdz and aug-cc-pvtz. Our present results indicate that pre reaction complexes formed without activation energy barriers at the initial stage of the both reaction mechanisms. The possible pathways for the formation of 7 products such as CH<sub>2</sub> + HCO, CH<sub>3</sub> + CO, H<sub>2</sub>CCO + H, H<sub>2</sub> + CCHO, C<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O, HCCOH + H and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + OH) has been discussed in detail.

### 1. GIỚI THIỆU

Trong hệ nhiên liệu đốt cháy của hidrocarbon cũng như trong khí quyển, metylidin (CH) là một trong số những gốc tự do quan trọng bởi khả năng phản ứng đa dạng. Phản ứng của gốc CH với các phân tử nhỏ đã được nghiên cứu nhiều cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm. Kết quả nghiên cứu phản ứng của gốc CH với CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> [1 - 7] đều chỉ ra rằng hướng phản ứng chính là phản ứng kết hợp thông qua sự tạo thành phức chất trung gian mà không đi qua hàng rào năng lượng thay vì hướng phản ứng tách có hàng rào năng lượng quá cao không thuận lợi về mặt nhiệt động.

Phân tử fomandehit H<sub>2</sub>C=O cũng 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. Cơ chế phản ứng của CH với H<sub>2</sub>C=O đã được nghiên cứu bằng thực nghiệm bởi S. Zabarnick, J. W. Fleming và M. C. Lin [8]. Các tác giả đã đưa ra một số đường phản ứng của hệ này như sau:



Fomandehit (H<sub>2</sub>C=O) tồn tại 2 dạng đồng phân là *trans*- và *cis*-hidroximetylen (HCOH). Cả 2 dạng đồng phân này đều có thể được sinh ra từ fomandehit [9], nhất là trong điều kiện phản ứng đốt cháy ở nhiệt độ cao. Chúng đều có năng lượng lớn hơn fomandehit (H<sub>2</sub>C=O), do đó chúng sẽ có khả năng phản ứng lớn hơn. Trong bài báo của chúng tôi dưới đây trình bày chi tiết cơ chế sự tạo thành các

sản phẩm trên từ hệ CH + H<sub>2</sub>C=O thông qua sự tương tác của gốc CH với *trans*- và *cis*-hidroximetylen.

### 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 [10]. Cấu trúc hình học của các chất đều được tối ưu theo phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức BHandHLYP/aug-cc-pvdz. 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 BHandHLYP/aug-cc-pvtz. Từ các kết quả nhận được sẽ tính toán hiệu ứng nhiệt, thế đẳng nhiệt đẳng áp của các phản ứng tạo thành sản phẩm và xây dựng bề mặt thế năng của hệ ở điều kiện nhiệt độ 298 K, áp suất 1 atm.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các cấu trúc *trans*- và *cis*-hidroxi hidroximetylen có dạng hình học được tối ưu trên hình 2. Nếu qui ước năng lượng của H<sub>2</sub>C=O bằng 0 thì các đồng phân, trạng thái chuyển tiếp giữa 2 đồng phân *trans*-HCOH và *cis*-HCOH (T*Strans*→*cis*) có năng lượng như sau (bảng 1).

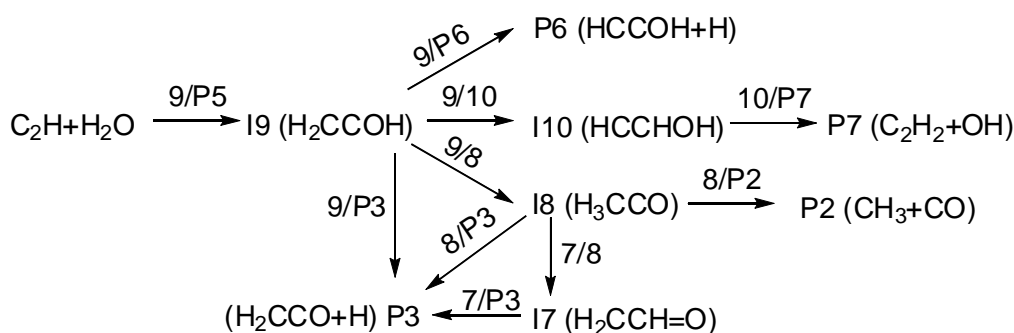
Các giá trị đưa ra ở bảng 1 cho thấy có sự phù hợp rất tốt giữa kết quả tính và kết quả của các công trình đã được công bố trước đây. Hàng rào năng lượng giữa 2 đồng phân *trans*- và *cis*-hidroximetylen là 108,8 kJ/mol nên khi hệ phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao thì quá trình chuyển đổi giữa 2 đồng phân

này thực sự không gặp khó khăn. Đó cũng là lý do chúng tôi muốn khảo sát đồng thời hệ phản ứng của  $\text{CH}+\text{cis-HCHO}$  và  $\text{CH}+\text{trans-HCOH}$ .

Bảng 1: Giá trị năng lượng của các đồng phân  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  (kJ/mol)

Cấu trúc	Tham khảo [9]	Kết quả tính
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	0	0
<i>trans</i> -HCOH	211,3	214,3
<i>cis</i> -HCOH	233,1	233,8
T <i>Strans</i> → <i>cis</i>	331,8	323,1

Trên bề mặt thế năng của hệ phản ứng gốc metylidin với *trans*- và *cis*-hidroximetylen (hình 1) có 2 phức chất trung gian được kí hiệu là **C1** và **C2**. Các cấu trúc cực tiểu là hợp chất trung gian được kí hiệu là **I<sub>i</sub>** ( $i=3\div 12$ ), các sản phẩm được ký hiệu là **P<sub>j</sub>** ( $j=1\div 7$ ) và các cấu trúc trạng thái chuyển tiếp (TS) được ký hiệu là **i/j** với  $i, j$  tương ứng là thứ tự của các cực tiểu phức chất, hợp chất trung gian hoặc sản phẩm. Từ kết quả tính năng lượng dao động điểm không và năng lượng điểm đơn xác định được năng lượng tương quan với mức năng lượng của hệ chất tham gia phản ứng ban đầu  $\text{CH} + \text{trans-HCOH}$  được qui ước bằng 0. Hình học của một số cấu trúc được thể hiện trên hình 2.



Như vậy, hệ phản ứng  $\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$  có tạo ra một số hợp chất giống với hệ  $\text{CH}+\text{HCOH}$  nên bề mặt thế năng của 2 hệ này sẽ có một phần giống nhau.

Sản phẩm **P6** (-357,5 kJ/mol) được tạo thành từ 3 con đường khác nhau. Ngoài con đường qua TS **9/P6** (-348,0 kJ/mol) như đã được công bố còn hai con đường khác là qua TS **12/P6** (-346,2 kJ/mol) và **11/P6** (-338,5 kJ/mol). Trên bề mặt thế năng chúng ta có thể suy luận rằng, nếu cùng xuất phát từ **I9** thì khi đi qua **9/P6** sẽ có hàng rào năng lượng thấp nhất, và đó sẽ là hướng thuận lợi nhất.

Sản phẩm **P3** (-507,0 kJ/mol) cũng được hình thành theo 3 hướng thông qua các TS **7/P3** (-478,4 kJ/mol), **8/P3** (-495,9 kJ/mol) và **9/P3** (-436,5 kJ/mol). Cả 3 hướng này cũng có dạng tương tự như

Khi gốc  $\text{CH}$  tấn công vào các phân tử *trans*- và *cis*-HCOH tương ứng tạo ra các phức **C1** và **C2**. Các phức này có các liên kết C-O mới được hình thành có độ dài rất lớn. Ở **C1** là 1,944 Å, ở **C2** là 1,959 Å. Điều này có thể được giải thích là do liên kết mới được hình thành là liên kết theo kiểu cho nhận  $\text{C}\leftarrow\text{O}$ . Orbital chứa cặp electron tự do trong nguyên tử O là orbital cho và orbital nhận là orbital-p của C. Năng lượng của các phức này chênh lệch với hệ các chất tham gia phản ứng là không nhiều, chỉ thấp hơn khoảng 18 kJ/mol. Đáng chú ý là các phức này được hình thành mà không đi qua hàng rào năng lượng. Ở đây có sự tương đồng với hướng phản ứng chính trong dãy các hệ phản ứng:  $\text{CH}+\text{CH}_3\text{OH}$  [1,2],  $\text{CH}+\text{H}_2\text{O}$  [6],  $\text{CH}+\text{CH}_4$  [7].

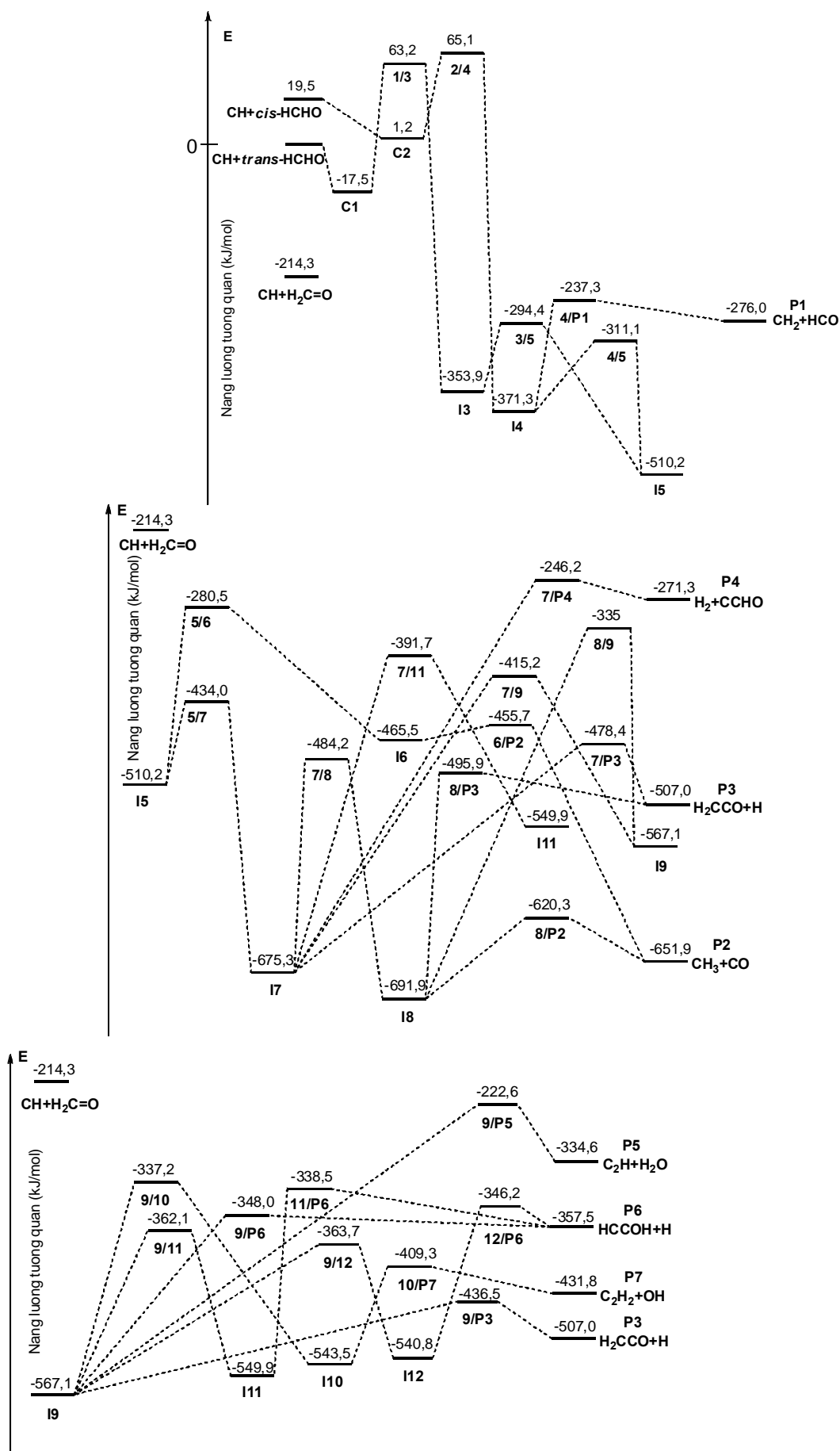
Các phức **C1** (-17,5 kJ/mol) và **C2** (+1,2 kJ/mol) có năng lượng khá cao nên không bền nhanh chóng bị phản ứng thông qua các TS **1/3** (+63,2 kJ/mol) và **2/4** (+65,1 kJ/mol) tạo ra các chất trung gian tương ứng là **I3** (-353,9 kJ/mol) và **I4** (-371,3 kJ/mol). Từ **I3** và **I4** đều có khả năng tiếp tục phản ứng để tạo thành cùng một chất trung gian tiếp theo là **I5** (-510,2 kJ/mol). Các sản phẩm **P2**÷**P7** đều được hình thành thông qua **I5** này.

Các sản phẩm **P2**, **P3**, **P6**, **P7** có thể được tạo thành từ hệ phản ứng của gốc etinyl với nước theo cơ chế như sau [11]:

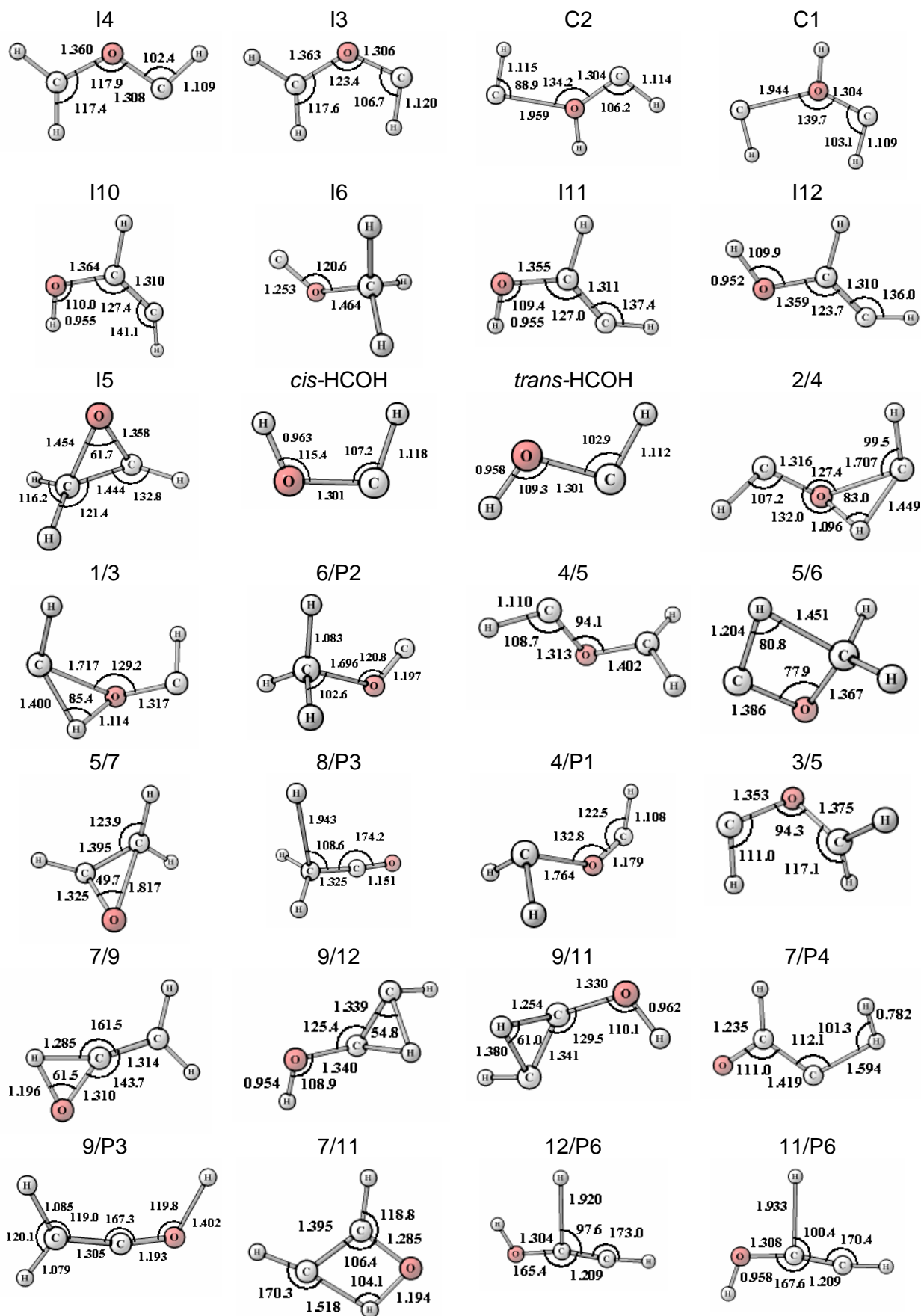
hệ phản ứng của gốc etinyl với nước đã được công bố. Dù đi theo hướng nào thì sự tạo thành **P3** cũng dễ hơn so với các sản phẩm **P1**, **P4**, **P5**, **P6**, **P7** do quá trình hình thành **P3** luôn đi qua các TS có năng lượng thấp hơn so với các sản phẩm kia.

Trong quá trình hình thành các sản phẩm **P4** (-271,3 kJ/mol), **P5** (-334,6 kJ/mol), **P6** (-357,5 kJ/mol) thông qua **I7** (-675,3 kJ/mol) thì sự tạo thành **P6** luôn đi qua các TS có năng lượng thấp hơn, còn sự tạo thành **P4** lại phải đi qua TS có năng lượng cao hơn nên thứ tự ưu tiên giảm dần cho quá trình hình thành các sản phẩm này là **P6**, **P5**, **P4**.

Sản phẩm **P2** (-651,9 kJ/mol) ngoài con đường tạo thành từ **I8** (-691,8 kJ/mol) thông qua TS **8/P2** (-620,3 kJ/mol) còn có con đường thông qua TS **6/P2**



Hình 1: Bề mặt thế năng (PES) hệ phản ứng  $\text{CH} + \text{HCOH}$



Hình 2: Hình học các trạng thái chuyển tiếp, cực tiểu và các đồng phân của HCOH (Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ( $^{\circ}$ ))

(-455,7 kJ/mol). Tuy nhiên con đường thứ 2 này có hàng rào năng lượng lớn hơn tương đối nhiều, do đó sẽ khó xảy ra hơn. **I8** là hợp chất có năng lượng thấp nhất trên bề mặt thế năng này chứng tỏ nó sẽ có độ bền lớn hơn so với các cấu trúc khác. Xét theo tiến trình phản ứng chúng ta nhận thấy con đường hình thành sản phẩm **P2** từ **I5** theo thứ tự **I5**→**5/7**→**I7**→**7/8**→**I8**→**8/P2**→**P2** luôn có năng lượng thấp nhất so với các hướng phản ứng khác nên có thể khẳng định rằng, **P2** là sản phẩm ưu tiên nhất trong hệ này.

Sản phẩm **P7** (-431,8 kJ/mol) có năng lượng cũng khá thấp được tạo thành từ duy nhất một con đường thông qua TS **10/P7** (-409,3 kJ/mol).

Đáng chú ý trên bề mặt thế năng CH+HCOH còn có 2 sản phẩm mới là **P1** (-276,0 kJ/mol) và **P4** (-271,3 kJ/mol). Năng lượng của các sản phẩm này đều cao hơn so với **P2**, **P3**, **P5**, **P6**, **P7** và con đường hình thành chúng đều phải đi qua những TS có năng lượng lớn hơn nhưng các giá trị này vẫn thấp hơn rất nhiều so với các chất tham gia phản ứng ban đầu cũng như 2 TS của giai đoạn đầu tiên là TS **1/3** và **2/4** nên có thể kết luận là các sản phẩm **P1**, **P4** hoàn toàn có thể sinh ra khi đi từ hệ phản ứng CH+HCOH. Sự hình thành **P1** phải đi qua TS **4/P1** (-237,3 kJ/mol) là TS có năng lượng cao nhất khi hình thành các sản phẩm nên **P1** sẽ là sản phẩm kém

ưu tiên nhất trong tất cả các sản phẩm đã được đề cập ở trên.

Như vậy, từ các hệ chất ban đầu CH+*trans*-HCOH và CH+*cis*-HCOH, trong tiến trình phản ứng, chỉ khi đi qua 2 TS tương ứng là **1/3** (+63,2 kJ/mol) và **2/4** (+65,1 kJ/mol) có năng lượng tương đối cao. Nhưng xét trong điều kiện phản ứng đốt cháy ở nhiệt độ cao thì với các mức hàng rào năng lượng đó, hệ chất phản ứng đều có thể vượt qua để hình thành tất cả các sản phẩm **P1** ÷ **P7**.

Các thông số nhiệt động như hiệu ứng nhiệt ( $\Delta H$ ) và thế đẳng nhiệt đẳng áp ( $\Delta G$ ) của một phản ứng cũng có thể được xác định bằng lý thuyết [12]. Các giá trị này của 8 phản ứng hình thành các sản phẩm **P1**÷**P7** và CH<sub>2</sub>CHO từ CH+H<sub>2</sub>C=O được chỉ ra ở bảng 2. Giá trị tính được theo lý thuyết không chênh lệch nhiều so với thực nghiệm. Kết quả này một lần nữa chứng tỏ việc sử dụng các phương pháp tính ở trên là phù hợp và những thông tin kết quả đưa ra từ bài báo này là hoàn toàn đáng tin cậy. Hiệu ứng nhiệt và thế đẳng nhiệt đẳng áp của các phản ứng trên đều có giá trị âm nên chúng đều thuận lợi về mặt nhiệt động. Sự tạo thành **P2** có  $\Delta G = -104,6$  kJ/mol âm nhất nên việc khẳng định **P2** là sản phẩm được ưu tiên nhất đã đề cập ở trên trong hệ phản ứng này là hoàn toàn đúng.

Bảng 2: Giá trị hiệu ứng nhiệt và thế đẳng nhiệt đẳng áp

Phản ứng	$\Delta H$ , kJ/mol		Kết quả tính $\Delta G$ , kJ/mol
	Tham khảo [8]	Kết quả tính	
CH + H <sub>2</sub> C=O → CH <sub>2</sub> + HCO	-11,6	-14,5	-16,2
CH + H <sub>2</sub> C=O → CH <sub>3</sub> + CO	-105,9	-104,5	-104,6
CH + H <sub>2</sub> C=O → H <sub>2</sub> CCO + H	-73,6	-70,2	-67,7
CH + H <sub>2</sub> C=O → H <sub>2</sub> + CCHO		-13,3	-12,7
CH + H <sub>2</sub> C=O → C <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub> O		-28,4	-28,7
CH + H <sub>2</sub> C=O → HCCOH + H		-34,3	-31,9
CH + H <sub>2</sub> C=O → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + OH		-51,8	-48,6
CH + H <sub>2</sub> C=O → CH <sub>2</sub> CHO	-109,6	-111,8	-102,0

#### 4. KẾT LUẬN

Toàn bộ cơ chế phản ứng của gốc CH với *trans*- và *cis*-hidroximetylen đã được thiết lập. Các cấu trúc cực tiểu, trạng thái chuyển tiếp đều được xác định hình học. 7 sản phẩm chứa các phân tử nhỏ gồm: CH<sub>2</sub> + HCO, CH<sub>3</sub> + CO, H<sub>2</sub>CCO + H, H<sub>2</sub> + CCHO, C<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>O, HCCOH + H và C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + OH đều có thể được hình thành từ hệ chất ban đầu là CH+HCOH được lý giải một cách chi tiết đầy đủ. Thông số nhiệt động về hiệu ứng nhiệt và thế đẳng nhiệt đẳng áp của 8 đường phản ứng tạo thành các sản phẩm từ hệ chất ban đầu là CH+H<sub>2</sub>C=O cũng được tính toán.

Sản phẩm CH<sub>3</sub> + CO là sản phẩm dễ được hình thành nhất, ngược lại sản phẩm CH<sub>2</sub> + HCO là sản phẩm khó tạo ra nhất trong hệ phản ứng của gốc CH với *trans*- và *cis*-hidroximetylen.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. G. Johnson, M. A. Blitz and P. W. Seakins. Phys. Chem. Chem. Phys, 2, 2549 - 2553 (2000).
2. Xiu-bin Zhang, Jian-jun Liu, Ze-sheng Li, Jing-yao Liu, and Chia-chung Sun. J. Phys. Chem., A, 106, 3814 - 3818 (2002).
3. Fabien Goulay, Adam J. Trevitt, Giovanni Meloni,

- Talitha M. Selby, David L. Osborn, Craig A. Taatjes, Luc Vereecken, Stephen R. Leone. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 993 - 1005 (2009).
4. Li Ren and Fanao Kong. *J. Phys. Chem., A*, 106, 9499 - 9501 (2002).
  5. Astrid Bergeat, Teresa Calvo, Françoise Caralp, Jean-Hugues Fillion, Gérard Dorthe and Jean-Christophe Loison. *Faraday Discuss*, 119, 67 - 77 (2001).
  6. Nguyễn Hữu Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Thành Huệ, Dương Tuấn Quang. *Tạp chí Hóa học*, T. 47(4A), 642 - 646 (2009).
  7. Paul Fleurat-Lessard, Jean-Claude Rayez, Astrid Bergeat, Jean-Christophe Loison. *Chemical Physics*, 279, 87 - 99 (2002).
  8. S. Zabarnick, J. W. Fleming and M. C. Lin. *Twenty-first Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 713 - 719 (1986).
  9. Glauco F. Bauerfeldt, Leila M. M. de Albuquerque, Garciela Arbilla, Edilson C. da Silva. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 580, 147 - 160 (2002).
  10. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
  11. Shaun A. Carl, Hue Minh Thi Nguyen, Rehab M. I. Elsamra, Minh Tho Nguyen, Jozef Peeters. *J. Chem. Phys.* 122, 114307 (2005).
  12. Joseph W. Ochterski, PhD. *Thermochemistry in Gaussian*. <http://www.gaussian.com>.

*Liên hệ:* **Nguyễn Hữu Thọ**

Trường Cao đẳng Sư phạm Gia Lai

126 Lê Thánh Tôn, Pleiku Gia Lai.

Email: [nguyenuutho03@yahoo.com](mailto:nguyenuutho03@yahoo.com); [nguyenuutho04@gmail.com](mailto:nguyenuutho04@gmail.com)