Tạp chí Hóa học, T. 48 (6), Tr. 748 - 753, 2010

NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH SẢN PHẨM HCCN VÀ CNC TRONG PHẢN ỨNG CỦA GỐC METYLIĐIN VỚI HIĐRO XYANUA

Đến Tòa soạn 7-4-2010

NGUYỄN HỮU THỌ[1], NGUYỄN THỊ MINH HUỆ[2]

[1]*Khoa Tự nhiên - Trường Cao đẳng Sư phạm Gia Lai*

[2]*Khoa Hóa học và Trung tâm Khoa học Tính toán - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*

ABSTRACT

The reaction mechanism of methylidene radical (CH) with hydrogen cyanide (HCN) has been studied by the Density Functional Theory (DFT) using B3LYP functional and the 6-311++G(d,p), 6-311++G(3df,2p) basis sets. The potential energy surface (PES) for the CH+HCN system has been established completely. The formation of the products H_2+CCN, H_2+CNC, H+$HCCN_{(cycle)}$ were been discussed in detail. This study would be contributing to understand more about the reaction mechanisms of the methylidyne radical with many small radicals and molecules in the atmosphere and combustion chemistry.

I - GIỚI THIỆU

Phản ứng của gốc CH với các phân tử nhỏ hiện nay đang được nghiên cứu nhiều cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm [1-7]. Phân tử hiđro xyanua ngoài việc được sử dụng làm vũ khí hóa học trong chiến tranh còn là một chất trung gian có giá trị cao trong trong công nghiệp tổng hợp polime và dược phẩm. Số đo nồng độ gần đây của HCN ở tầng đối lưu khí quyển chỉ ra rằng phản ứng của các hợp chất này có thể có liên quan đến hóa học tầng đối lưu [8]. Trong không gian, HCN còn được hình thành và phá hủy ở mây các ngôi sao [9]. Vì vậy phản ứng của HCN với các chất khác nhau có trong môi trường khí quyển và trong đám mây các ngôi sao đáng được quan tâm. Trong công trình nghiên cứu trước, chúng tôi đã công bố những kết quả ban đầu về cơ chế phản ứng của gốc metyliđin với hiđro xyanua [10]. Theo đó, để hình thành sản phẩm H_2+CCN thì hệ phản ứng CH+HCN cần đi qua chất trung gian là H_2CCN. Đây là một chất được dự đoán là rất bền trong hệ phản ứng vì nó có năng lượng rất thấp. Kết quả quá trình hình thành các hợp chất trung gian hay sản phẩm đều phải đi qua hàng rào năng lượng. Trong nội dung bài báo này, chúng tôi tiếp tục hoàn thiện những vấn đề về cơ chế phản ứng cũng như tính chất nhiệt động mà tài liệu [10] chưa đề cập, đặc biệt là các cơ chế tạo ra các sản phẩm H_2+CNC, hay cơ chế tạo ra H_2+CCN theo đường phản ứng khác.

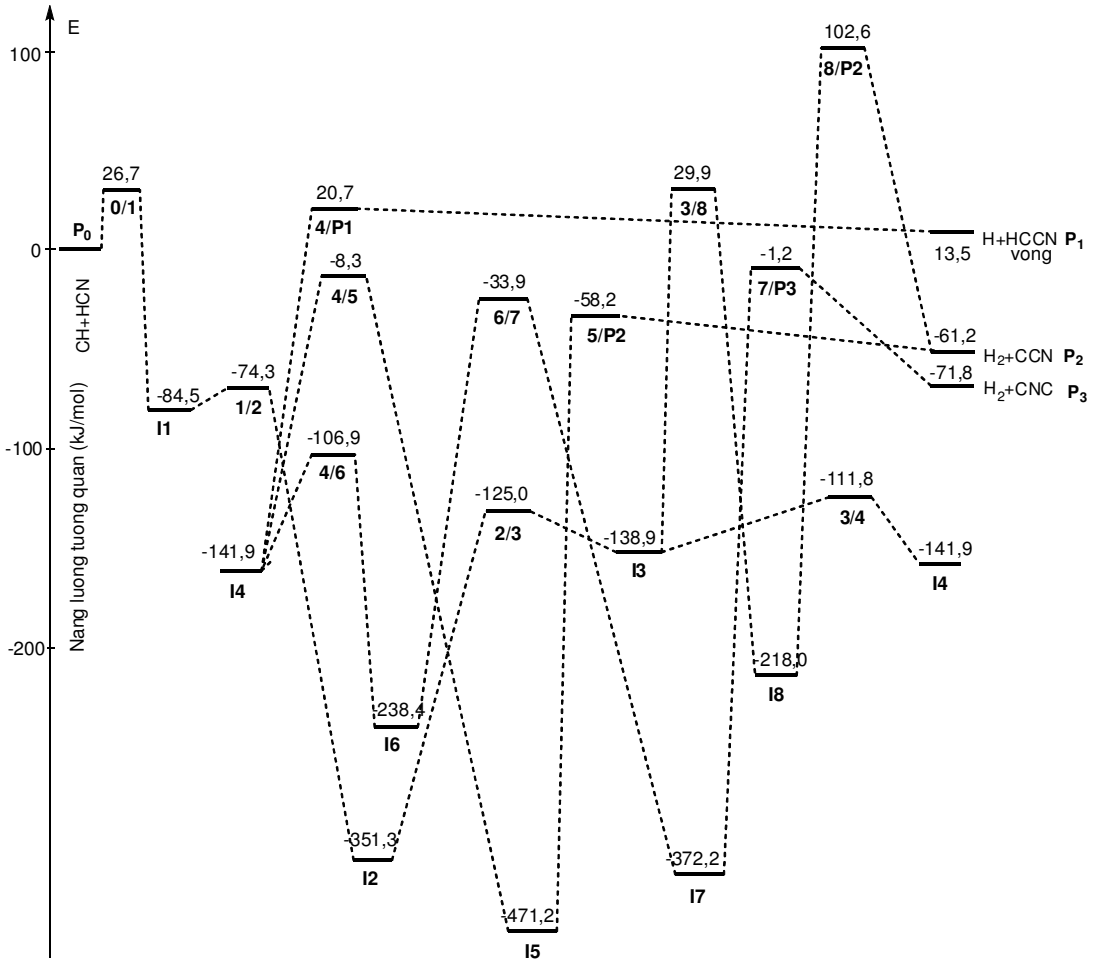
II - PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 [11]. Cấu trúc hình học của các chất đều được tối ưu hóa bằng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức B3LYP/6-311++G(d,p). Việc tính NBO (natural bond orbital) cũng được thực hiện tại mức này. Sự xác định đúng một trạng thái chuyển tiếp tìm được ngoài việc phân tích tần số dao động thì còn được kiểm tra thêm bằng cách tính tọa độ nội phản ứng (IRC). Năng lượng điểm đơn được tính theo phương pháp B3LYP/ 6-311++G(3df,2p). Kết quả thu được sẽ cho phép thiết lập bề mặt thế năng đầy đủ và từ đó biết được thứ tự ưu tiên

của mỗi đường phản ứng. Ngoài ra hiệu ứng nhiệt, thế đẳng nhiệt đẳng áp của mỗi hướng tạo sản phẩm ở điều kiện nhiệt độ 298 K, áp suất 1 atm cũng được tính toán và thảo luận chi tiết.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên bề mặt thế năng của hệ CH+HCN (hình 1) có 3 sản phẩm được ký hiệu là $\mathbf{P}_x$ (x = 1 ÷ 3), 7 chất trung gian được ký hiệu là $\mathbf{I}_y$ (y = 1÷8) và 12 cấu trúc trạng thái chuyển tiếp (TS) được ký hiệu là **x/y** với x, y tương ứng là các cực tiểu $\mathbf{P}_x$ hay $\mathbf{I}_y$. 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 CH+HCN ($\mathbf{P_0}$) được qui ước bằng 0. Giá trị S^2 tính được đưa ra ở bảng 1 cho thấy độ nhiễu spin không đáng kể và điều này khẳng định việc sử dụng phương pháp B3LYP tính toán cho các cấu trúc chứa một electron độc thân là hoàn toàn hợp lý.



Hình 1: Sơ đồ và bề mặt thế năng (PES) hệ phản ứng CH + HCN

Sự tạo thành các sản phẩm $\mathbf{P_1}$÷$\mathbf{P_3}$ được thực hiện theo sơ đồ sau:

$\mathbf{P_0}$ (CH+HCN) → TS **0/1** → $\mathbf{I_1}$ → TS → $\mathbf{I_2}$ → TS **2/3** → $\mathbf{I_3}$ → $\mathbf{I_4}$

$\mathbf{I_4}$ → TS **4/$\mathbf{P_1}$** → $\mathbf{P_1}$ **(H+HCCN$_{vòng}$)**

$\mathbf{I_4}$ → TS **4/5** → $\mathbf{I_5}$ → TS **5/$\mathbf{P_2}$** → $\mathbf{P_2}$ **($\mathbf{H_2}$+CCN)**

$\mathbf{I_4}$ → TS **4/6** → $\mathbf{I_6}$ → TS **6/7** → $\mathbf{I_7}$ → TS **7/$\mathbf{P_3}$** → $\mathbf{P_3}$ **($\mathbf{H_2}$+CNC)**

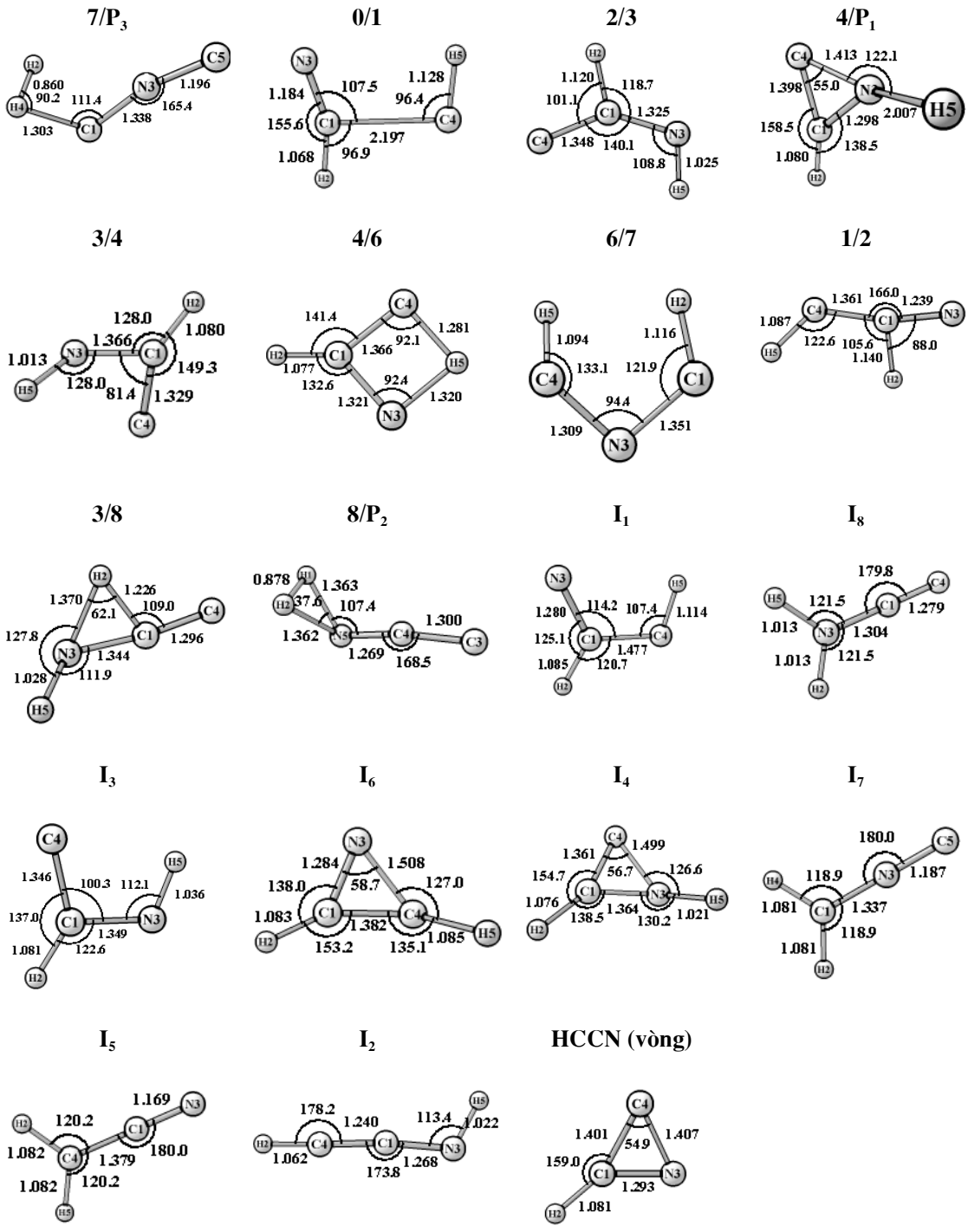
$\mathbf{I_3}$ → TS **3/8** → $\mathbf{I_8}$ →TS **8/$\mathbf{P_2}$** → $\mathbf{P_2}$ **($\mathbf{H_2}$+CCN)**

Như vậy, $\mathbf{I_4}$ (-141,9 kJ/mol) là một hợp chất trung gian rất quan trọng, tất cả các sản phẩm khác nhau $\mathbf{P_1}$÷$\mathbf{P_3}$ đều có thể được sinh ra thông qua $\mathbf{I_4}$. Về mặt hình học $\mathbf{I_4}$ có cấu tạo vòng 3 cạnh. Nguyên tử H liên kết với N không ở cùng một mặt phẳng với các nguyên tử còn lại. $\mathbf{I_6}$ (-238,4 kJ/mol) cũng có cấu trúc dạng vòng 3 cạnh tương tự $\mathbf{I_4}$. Nguyên tử H5 cũng không ở cùng một mặt phẳng với các nguyên tử còn lại, chứng tỏ các nguyên tử C1 và C4 là không tương đương. Điều này được thể hiện rõ ở độ dài liên kết, trong khi N3-C1 (1,284 Å) thì N3-C4 lớn hơn nhiều (1,508 Å).

$\mathbf{I_7}$ (-372,2 kJ/mol) có cấu trúc tương tự $\mathbf{I_5}$ (-471,2 kJ/mol). Tất cả các nguyên tử đều nằm trên cùng một mặt phẳng. Góc liên kết C4C1N3 ở $\mathbf{I_5}$ và C1N3C5 ở $\mathbf{I_7}$ đều bằng 180^0. Ở $\mathbf{I_7}$ các góc liên kết H4C1N3=H2C1N3=118,9^0-120^0. ở $\mathbf{I_5}$ các góc liên kết H2C4C1=H5C4C1=120,2^0-120^0. Bảng 2 đưa ra kết quả tính NBO đối với các obitan spin α của các hợp chất trung gian $\mathbf{I_5}$ và $\mathbf{I_7}$. Phân tích NBO cho thấy các liên kết C1-N3 ở $\mathbf{I_5}$ và N3-C5 ở $\mathbf{I_7}$ là liên kết liên kết ba. Các nguyên tử C1, N3 ở $\mathbf{I_5}$ và C5, N3 ở $\mathbf{I_7}$ đều ở trạng thái lai hóa sp. Các nguyên tử C4 ở $\mathbf{I_5}$ và C1 ở $\mathbf{I_7}$ lại ở trạng thái lai hóa sp^2. Độ lai hóa của các obitan s và p của các nguyên tử khi tham gia hình thành lai hóa đều đạt tỷ lệ khá hoàn hảo, xấp xỉ 1/1 đối với lai hóa sp và 1/2 đối với lai hóa sp^2. Phép phân tích NBO đối với các obitan spin β cũng cho kết quả tương tự. Những kết quả này cho thấy $\mathbf{I_5}$ và $\mathbf{I_7}$ là các hợp chất trung gian bền, nên trên bề mặt thế năng chúng có năng lượng rất thấp.

Bảng 1: Giá trị năng lượng dao động điểm không ZPE (hatree), năng lượng điểm đơn SP (hartree), năng lượng tương quan E (kJ/mol) và độ nhiễu spin S^2

Cấu trúc	ZPE	SP	E	S^2
$\mathbf{I_5}$	0,030951	-132,144	-471,2	0,767136
$\mathbf{I_6}$	0,030776	-132,055	-238,4	0,765862
$\mathbf{I_1}$	0,028694	-131,994	-84,5	0,760681
$\mathbf{I_2}$	0,029507	-132,097	-351,3	0,768556
3/8	0,024956	-131,947	29,9	0,761689
8/$\mathbf{P_2}$	0,019352	-131,914	102,6	0,755281
$\mathbf{I_3}$	0,030191	-132,016	-138,9	0,769479
$\mathbf{I_4}$	0,030722	-132,018	-141,9	0,754306
0/1	0,025495	-131,949	26,7	0,765764
2/3	0,028642	-132,01	-125,0	0,775936
3/4	0,029454	-132,005	-111,8	0,756839
4/6	0,026867	-132,001	-106,9	0,769289
4/$\mathbf{P_1}$	0,021467	-131,947	20,7	0,75802
7/$\mathbf{P_3}$	0,021002	-131,955	-1,2	0,760694
1/2	0,024499	-131,986	-74,3	0,770883



Hình 2: Hình học các trạng thái chuyển tiếp và các cực tiểu
(Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ (^{0}))

Sự tạo thành sản phẩm $\mathbf{P_2}$ ngoài đường phản ứng mà chúng tôi đã công bố thì $\mathbf{P_2}$ còn có thể được hình thành theo một hướng khác là $\mathbf{I_3} \rightarrow$ TS $\mathbf{3/8} \rightarrow \mathbf{I_8} \rightarrow$ TS $\mathbf{8/P_2} \rightarrow \mathbf{P_2}$ **(H_2+CCN)**. Tuy nhiên, do TS $\mathbf{8/P_2}$ (102,6 kJ/mol) có năng lượng quá lớn nên sự hình thành $\mathbf{P_2}$ theo con đường thứ hai này là khó khăn hơn rất nhiều và khó khăn hơn cả sự tạo thành $\mathbf{P_1}$ và $\mathbf{P_2}$.

TS $\mathbf{7/P_3}$ (-1,2 kJ/mol) có độ dài liên kết C1-H4 lớn hơn bình thường (1,303 Å) trong khi độ dài H2-H4 là (0,860 Å). Những giá trị này đều phù hợp với quá trình chuẩn bị đứt các liên kết C-H, hình thành liên kết H-H tạo ra phân tử H_2.

TS $\mathbf{4/P_1}$ (20,7 kJ/mol) có liên kết N-H rất lớn (2,007Å), thuận lợi cho việc cắt đứt nguyên tử H. Giá trị các độ dài liên kết trên vòng của TS $\mathbf{4/P_1}$ là N3-C4 (1,413 Å); N3-C1 (1,298 Å) và C1-C4 (1,398 Å) còn ở sản phẩm $HCCN_{vòng}$ là N3-C4 (1,407 Å); N3-C1 (1,293 Å) và C1-C4 (1,401 Å). Như vậy, ngoại trừ liên kết C1-C4 bị kéo dài ra còn các liên kết còn lại đều bị rút ngắn, làm kích thước vòng bị thu hẹp lại. So với các con đường hình thành sản phẩm $\mathbf{P_2}$ và $\mathbf{P_3}$ thông qua $\mathbf{I_4}$ đã phân tích ở trên thì do TS $\mathbf{4/P_1}$ có hàng rào năng lượng lớn hơn nên việc tạo thành $\mathbf{P_1}$ sẽ khó khăn hơn.

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 [12]. Trong sự tạo thành các sản phẩm P_1, P_2, P_3 từ CH+HCN ta có:

$CH + HCN \rightarrow H + HCCN_{vòng}$ (P_1) $\quad \Delta H = 12,1$ kJ/mol; $\Delta G = 19,2$ kJ/mol

$CH + HCN \rightarrow H_2 + CCN$ (P_2) $\quad \Delta H = -59,7$ kJ/mol; $\Delta G = -54,8$ kJ/mol

$CH + HCN \rightarrow H_2 + CNC$ (P_3) $\quad \Delta H = -70,5$ kJ/mol; $\Delta G = -53,5$ kJ/mol

Rõ ràng là hiệu ứng nhiệt và thế đẳng nhiệt đẳng áp của các phản ứng tạo thành $\mathbf{P_2}$ và $\mathbf{P_3}$ đều có giá trị âm nên chúng thuận lợi hơn về mặt nhiệt động so với sự tạo thành $\mathbf{P_1}$.

Hệ các chất H+HCCN (+13,6 kJ/mol), H+HCNC (+63,9 kJ/mol), CH_2+CN (+112,8 kJ/mol) và C_2H_2+N (+253,3 kJ/mol) đều có năng lượng rất cao so với $\mathbf{P_0}$ nên việc hình thành chúng từ CH+HCN là rất khó xảy ra.

Bảng 2: Kết quả phân tích NBO đối với obitan spin α

Cấu trúc	Liên kết A-B	Trọng số A, %	Trọng số B, %	Độ lai hóa A, %		Độ lai hóa B, %	
				AO-s	AO-p	AO-s	AO-p
I5	C1-N3	42,90	57,10	47,43	52,51	44,08	55,76
	C1-N3	34,24	65,76	0,00	99,71	0,00	99,8
	C1-N3	43,63	56,37	0,00	99,81	0,00	99,78
	C1-C4	50,73	49,27	52,58	47,39	35,41	64,52
I7	C1-N3	36,35	63,65	31,23	68,65	46,50	53,47
	N3-C5	67,49	32,51	53,40	46,53	29,52	70,33
	N3-C5	64,17	35,83	0,00	99,93	0,00	99,54
	N3-C5	73,74	26,26	0,00	99,96	0,00	99,45

IV - KẾT LUẬN

Toàn bộ cơ chế phản ứng của gốc metyliđin với hiđro xyanua đã được thiết lập một cách đầy đủ. Các chất phản ứng, cực tiểu, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm đều được tối ưu hóa cấu trúc. Sự hình thành các sản phẩm gồm: H_2 + CCN, H_2 + CNC và H + $HCCN_{vòng}$ được phân

tích một cách chi tiết. Các tham số nhiệt động về hiệu ứng nhiệt và thế đẳng nhiệt đẳng áp của các đường phản ứng tạo thành các sản phẩm cũng được tính toán đầy đủ. Sự hình thành các sản phẩm H_2 + CCN, H_2 + CNC là thuận lợi hơn so với quá trình tạo H + $HCCN_{vòng}$. Kết quả từ bề mặt thế năng cho thấy để tạo ra các sản phẩm đều cần cung cấp nhiệt lượng để vượt qua hàng rào năng lượng và đây là điều khác biệt so với các công trình đã công bố trước đây như $CH+C_2H_2$, $CH+NO_2$, $CH+H_2O$,.. nguyên nhân là vì các phản ứng này đều có quá trình tạo phức trung gian tiền phản ứng không có hàng rào năng lượng giúp cho phản ứng xảy ra với tốc độ nhanh hơn.

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, Francoise 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 Huế, 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. Annia Galano. J. Phys. Chem. A, 111, 5086 - 5091 (2007).
9. Yu Gao and Philip M. Solomon, The Astrophysical Journal, 606, 271 - 290 (2004).
10. Nguyễn Hữu Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ, Tạp chí Hóa học, T. 47 (6A) (2009).
11. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
12. Joseph W. Ocherski, PhD. Thermochemistry in Gaussian. http://www.gaussian.com.

Liên hệ: **Nguyễn Hữu Thọ**
Khoa Tự nhiên, Trường Cao đẳng Sư phạm Gia Lai
126 Lê Thánh Tôn, Thành phố Pleiku, tỉnh Gia Lai
Email: nguyenhuutho04@gmail.com.