

## NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG GIỮA C<sub>2</sub>H VÀ H<sub>2</sub>S

Đến Tòa soạn 18-12-2009

NGUYỄN THỊ MINH HUỆ<sup>1</sup>, TRẦN QUỐC TRỊ<sup>2</sup>, TRẦN VĂN TÂN<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Khoa Hoá học, Trường Đại học Đồng Tháp

### ABSTRACT

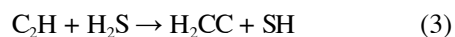
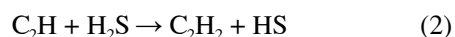
*The reaction mechanism of the Ethynyl radical and H<sub>2</sub>S have been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional and the 6-311++g(d,p), 6-311++g(3df,2p) basis sets. The potential energy surface (PES) for the C<sub>2</sub>H+H<sub>2</sub>S system was also established. Calculated results indicate that products of this reaction can be HC(C)SH + H, H<sub>2</sub>CC + SH, HCCSH + H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + HS. However, the formation of HCCSH + H and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + HS is the most favorable.*

### I - GIỚI THIỆU

Gốc Etinyl (C<sub>2</sub>H) được tạo thành trong phản ứng cháy của axetylen và có khả năng phản ứng với rất nhiều chất. Cụ thể nó có thể phản ứng với H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN và CH<sub>3</sub>CN [1-10]... trong các môi trường khác nhau như bầu khí quyển của trái đất và sao hỏa. Do vậy, gốc etinyl đã trở thành đối tượng nghiên cứu hấp dẫn đối với các nhà hóa học. Việc hiểu biết cơ chế phản ứng của gốc etinyl với các chất khác nhau sẽ mang lại nhiều lợi ích trong việc khống chế và điều khiển hàm lượng của các chất gây ô nhiễm.

Hiđro sunfua (H<sub>2</sub>S) là một chất rất độc và có khả năng gây ô nhiễm môi trường như hiện tượng mưa axit. Hiện nay vẫn chưa có nghiên cứu nào cả về lý thuyết và thực nghiệm về cơ chế phản ứng giữa gốc C<sub>2</sub>H và H<sub>2</sub>S. Do đó, trong bài báo này chúng tôi sẽ trình bày các kết quả tính toán lý thuyết về cơ chế phản ứng giữa gốc etinyl và hiđro sunfua. Hy vọng rằng các kết quả mà chúng tôi vừa thu được sẽ góp phần hiểu rõ về cơ chế của phản ứng này.

Phản ứng giữa gốc C<sub>2</sub>H với H<sub>2</sub>S có thể xảy ra theo những hướng sau:



Trên cơ sở các định hướng phản ứng này, chúng tôi sẽ tiến hành các tính toán hóa lượng tử để khảo sát và đánh giá khả năng xảy ra của các đường phản ứng cũng như dự đoán các sản phẩm có thể của phản ứng giữa gốc C<sub>2</sub>H và H<sub>2</sub>S.

### II - 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(d,p). Trong đó trạng thái chuyển tiếp đúng được xác thực bằng việc phân tích tần số dao động. Năng lượng điểm đơn được cải thiện tốt hơn ở mức tính có bộ hàm cơ sở cao hơn B3LYP/6-311++G(3df,2p) [11-12]. Từ các kết quả thu được sẽ thiết lập bề mặt thế năng đồng thời cũng xác định các thông số nhiệt động của hệ. Tất cả các tính toán đều được thực hiện bằng việc áp dụng phần mềm Gaussian 03 [13].

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Đường phản ứng

Có 4 đường phản ứng có thể xảy ra đối với hệ  $C_2H + H_2S$ .

*Đường phản ứng 1:* Từ các chất phản ứng ban đầu, chúng tương tác với nhau tạo ra phức tiền phản ứng Co1, từ phức này hệ chất trải qua trạng thái chuyển tiếp TS1 để chuyển thành sản phẩm PR1. Trạng thái chuyển tiếp TS1 được hình thành do sự cộng nguyên tử S của  $H_2S$  vào nguyên tử C liên kết với nguyên tử C của  $C_2H$  đồng thời với sự cắt nguyên tử H của  $H_2S$ . Khoảng cách C-S và S-H trong TS1 lần lượt là 1,965 và 1,604 Å. Các giá trị về khoảng cách này phù hợp với cấu trúc trạng thái chuyển tiếp. Hàng rào năng lượng của giai đoạn này là 5,1 kJ/mol.

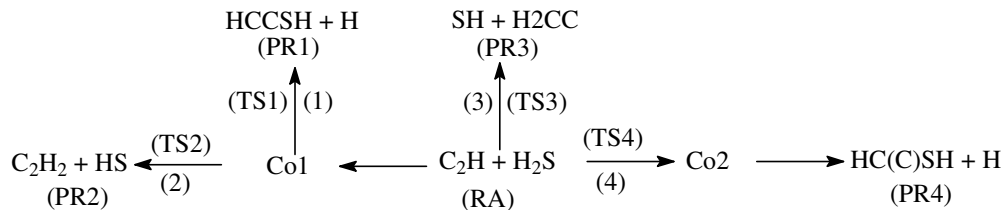
*Đường phản ứng 2:* Từ phức tiền phản ứng Co1 qua trạng thái chuyển tiếp TS2 chuyển thành sản phẩm PR2. Trạng thái chuyển tiếp TS2 được hình thành do sự chuyển nguyên tử H của  $H_2S$  sang nguyên tử C liên kết với C của gốc

$C_2H$ . Khoảng cách của liên kết C-H và S-H trong TS2 lần lượt là 1,794 và 1,390 Å. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 23,8 kJ/mol.

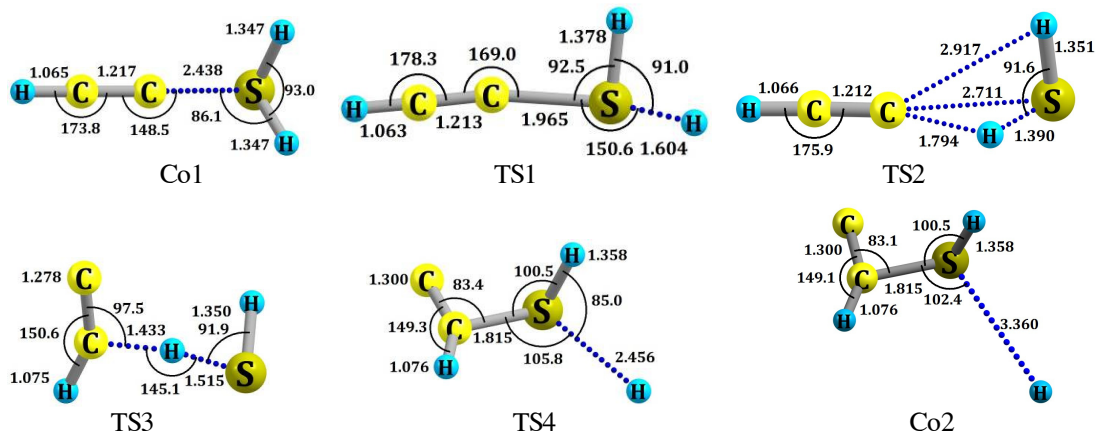
*Đường phản ứng 3:* Từ các chất ban đầu RA qua trạng thái chuyển tiếp TS3 chuyển thành sản phẩm PR3. Trạng thái chuyển tiếp TS3 được hình thành do sự chuyển nguyên tử H của  $H_2S$  đến nguyên tử C liên kết với H của gốc  $C_2H$ . Khoảng cách C-H và S-H trong TS3 lần lượt là 1,443 và 1,515 Å. Hàng rào năng lượng cho phản ứng này là 19,1 kJ/mol.

*Đường phản ứng 4:* Các chất ban đầu RA qua trạng thái chuyển tiếp TS4 chuyển thành phức Co2, phức Co2 sau đó chuyển thành sản phẩm PR4. Trạng thái chuyển tiếp TS4 được hình thành do sự cộng nguyên tử S vào C liên kết với H của gốc  $C_2H$  đồng thời với sự cắt nguyên tử H của  $H_2S$ . Khoảng cách S-H trong TS4 là 2,456 Å, Hàng rào năng lượng của phản ứng là 91,2 kJ/mol.

Cấu trúc hình học của các phức và các trạng thái chuyển tiếp được qua biểu diễn ở hình 2.

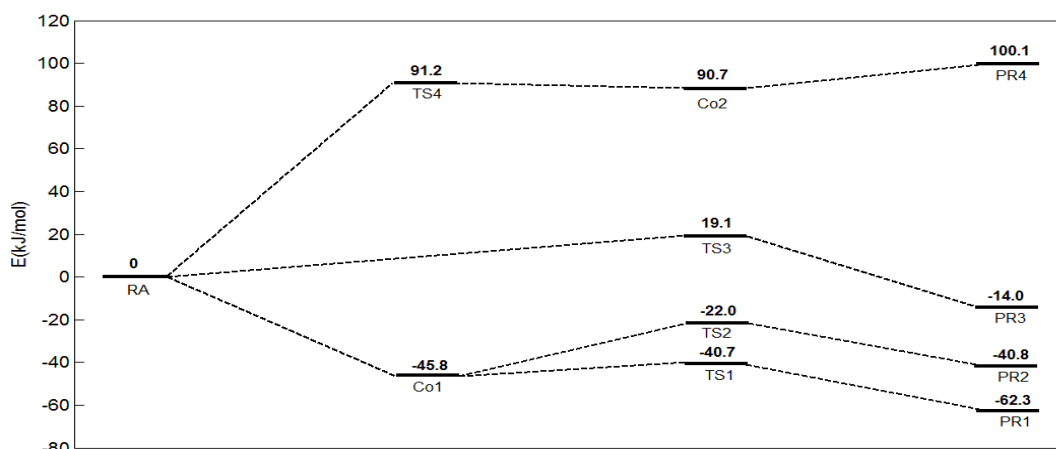


Hình 1: Cơ chế của phản ứng giữa  $C_2H$  và  $H_2S$



Hình 2: Cấu trúc hình học của các phức và trạng thái chuyển tiếp

Các đường phản ứng mô tả ở trên được cụ thể hóa trong bề mặt thế năng ở hình 3.



Hình 3: Bề mặt thế năng của phản ứng giữa gốc C<sub>2</sub>H và H<sub>2</sub>S

Giá trị cụ thể về hàng rào năng lượng của các đường phản ứng cũng đã được tính, kết quả được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1: Hàng rào năng lượng của các phản ứng

Phản ứng	1	2	3	4
Hàng rào năng lượng, kJ/mol	5,1	23,8	19,1	91,2

Trên cơ sở bề mặt thế năng vừa thiết lập và bảng các giá trị hàng rào năng lượng của các phản ứng cho thấy hướng phản ứng 1 là có khả năng xảy ra nhất vì có hàng rào năng lượng thấp nhất trong các đường phản ứng (5,1 kJ/mol). Nhưng điều quan trọng là tất cả các chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm đều thấp hơn rất nhiều so với chất phản ứng (năng lượng tương đối của TS1 có giá trị là -40,7 kJ/mol) nên đường phản ứng 1 là rất dễ dàng xảy ra. Tương tự hướng phản ứng 2 cũng xảy ra rất thuận lợi, cụ thể năng lượng tương đối của TS2 bằng -22 kJ/mol. Ngoài ra cả hai hướng 1 và 2 đều được hỗ trợ theo hướng thuận lợi do sự tạo ra phức tiền phản ứng làm cho quá trình tạo sản phẩm sẽ dễ dàng hơn [8].

Mặc dù hướng phản ứng 3 chỉ xảy ra theo một giai đoạn đơn giản nhưng hàng rào năng lượng của phản ứng này khá cao (19,1 kJ/mol)

nên sản phẩm PR3 khó được tạo ra so với 2 sản phẩm PR1 và PR2. Hướng phản ứng 4 với hàng rào năng lượng 91,2 kJ/mol là khó xảy ra nhất. Hơn nữa, năng lượng của các cấu tử TS4, Co2, và PR4 đều rất cao. Từ đây có thể nói rằng hướng phản ứng 4 thực sự khó khăn.

Nói tóm lại, khả năng xảy ra của các đường phản ứng có thể sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau: phản ứng 1 > phản ứng 2 > phản ứng 3 > phản ứng 4.

Như vậy, dựa vào bề mặt thế năng có thể thấy rằng phản ứng giữa gốc C<sub>2</sub>H và H<sub>2</sub>S xảy ra đơn giản hơn so với các hệ chúng tôi nghiên cứu gần đây. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này có một điều rất mới so với các nghiên cứu trước ở chỗ về khả năng đồng thời cộng tách xảy ra sau giai đoạn hình thành phức tiền phản ứng Co1 thuận lợi hơn rất nhiều so với quá trình gốc C<sub>2</sub>H lấy nguyên tử hydro trong tác nhân tương tác chứa H để tạo ra sản phẩm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Ngoài ra, một điều lí thú khác được phát hiện ở nghiên cứu này khác với các nghiên cứu trước đây ở chỗ là việc cắt nguyên tử H của hệ phản ứng thì bước đầu tiên là phản ứng cộng để hình thành chất trung gian sau đó mới đến giai đoạn cắt nguyên tử H. Còn đối với hệ C<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub>S, sự cộng và cắt diễn ra đồng thời, nghĩa là không có giai đoạn phản ứng cộng của 2 chất phản ứng. Chính điều này đã làm đơn giản cơ chế của phản ứng của gốc C<sub>2</sub>H với H<sub>2</sub>S.

## 2. Tần số dao động, entapy, entropy và năng lượng tự do Gibbs

Các kết quả tính được cho thấy tất cả các trạng thái chuyển tiếp đều xuất hiện một tần số ảo. Từ kết quả của các phép tính tần số, các tham số nhiệt động học ở điều kiện tiêu chuẩn (298K và 1atm) [14] của các phản ứng được xác định ở bảng 2.

Bảng 2: Thông số nhiệt động học của các phản ứng

Đường phản ứng	$\Delta H^0_{298, \text{pur}}$ kJ/mol	$\Delta G^0_{298, \text{pur}}$ kJ/mol	$\Delta S^0_{298, \text{pur}}$ J/mol.K
1	-62,3	-50,6	-44,5
2	-40,8	-36,1	-24,4
3	-14,5	-17,7	-2,5
4	+98,5	+111,6	-43,9

Các số liệu về nhiệt động học ở trên cho thấy biến thiên thế đẳng áp-đẳng nhiệt của hướng phản ứng 4 là dương (+111,6 kJ/mol) nên hướng phản ứng này sẽ không có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học. Trái lại, cả 3 hướng phản ứng 1, 2, 3 còn lại đều có biến thiên thế đẳng áp - đẳng nhiệt âm (-50,6, -36,1, -17,7 kJ/mol). Nghĩa là cả 3 hướng phản ứng 1, 2 và 3 đều có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học. Nhiệt phản ứng của các hướng phản ứng 1, 2, 3 và 4 được dự đoán lần lượt là -62,3, -40,8, -14,5 và +98,5 kJ/mol.

Trên cơ sở biến thiên thế đẳng áp-đẳng nhiệt của RA, Co1, Co2 và các trạng thái chuyển tiếp, các hằng số tốc độ của các phản ứng cũng đã được tính toán theo lý thuyết trạng thái chuyển tiếp của động hóa học theo công thức:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger 0}}{RT}}$$

Trong đó:

- k là hằng số tốc độ của phản ứng;
- $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K là hằng số Boltzman;
- T là nhiệt độ tuyệt đối của phản ứng, trong nghiên cứu này T = 298 K;
- $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  J.s là hằng số Planck;
- R = 8,314 J/mol.K là hằng số khí lý tưởng;
- $\Delta G^{\ddagger 0}$  là biến thiên hàm thế đẳng áp-đẳng nhiệt từ chất phản ứng đến trạng thái chuyển tiếp.

Kết quả tính được trình bày trong bảng 3.

Phản ứng	1	2	3	4
k	$1,5 \cdot 10^9$	$3,6 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^{-14}$

Các giá trị về hằng số tốc độ của các phản ứng cũng cho thấy tốc độ của phản ứng 1 là lớn nhất ( $1,5 \times 10^9$ ), tiếp đến là phản ứng 3 ( $2,3 \times 10^4$ ), tiếp tục là phản ứng 2 ( $3,6 \times 10^3$ ) và cuối cùng là phản ứng 4 ( $8,4 \times 10^{-14}$ ). Ở đây, hướng phản ứng 2 lại có tốc độ thấp hơn hướng phản ứng 3. Sự đảo ngược giữa khả năng xảy ra các phản ứng 2 và 3 (dựa vào bề mặt thế năng) và tốc độ của các phản ứng này (dựa vào hằng số tốc độ của giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng) là hoàn toàn chấp nhận được nếu chú ý đến sự gần đúng ban đầu của lý thuyết trạng thái chuyển tiếp.

## VI - KẾT LUẬN

Về mặt động học, chúng tôi đã xây dựng các đường phản ứng trên bề mặt thế năng của hệ  $C_2H + H_2S$ . Các kết quả tính được cho thấy khả năng xảy ra của các đường phản ứng như sau: Phản ứng 1 > phản ứng 2 > phản ứng 3 > phản ứng 4.

Các kết quả tính được cho thấy trong 4 phản ứng, chỉ có phản ứng 4 là không có khả năng xảy ra còn các hướng phản ứng còn lại đều có khả năng xảy ra. Trong đó, khả năng xảy ra hướng phản ứng 1 tạo sản phẩm PR1 ( $HCCSH + H$ ) và hướng phản ứng 2 tạo sản phẩm PR2 ( $C_2H_2 + HS$ ) là lớn nhất.

Điều rất mới so với các nghiên cứu trước đây là về khả năng đồng thời cộng tách xảy ra sau giai đoạn hình thành tiền phức chất phản ứng Co1 thuận lợi hơn rất nhiều so với giai đoạn gốc  $C_2H$  lấy nguyên tử hydro trong tác nhân tương tác chứa H để tạo ra sản phẩm  $C_2H_2$ . Ngoài ra một điều lý thú khác được phát hiện là đối với phản ứng trước đây việc cắt nguyên tử H của hệ phản ứng thì bước đầu tiên là phản ứng cộng để hình thành chất trung gian sau đó mới đến giai đoạn cắt nguyên tử H. Còn đối với hệ  $C_2H + H_2S$ , sự cộng và cắt diễn ra đồng thời, nghĩa là không có giai đoạn phản ứng cộng của

2 chất phản ứng. Chính điều này đã làm đơn giản cơ chế của phản ứng của gốc C<sub>2</sub>H với H<sub>2</sub>S.

Các thông số cấu trúc, nhiệt động kèm theo cũng được nghiên cứu chi tiết theo lý thuyết phiếm hàm mật độ B3LYP với các bộ hàm cơ sở 6-311++g(d,p) và 6-311++g(3df,2p).

*Trân trọng cảm ơn dự án TRIG đã tài trợ cho công trình này thông qua đề tài, mã số SPHN-08-261-TRIG.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Sumathi and M. T. Nguyen. J. Phys. Chem. A; 102, 8013 (1998).
2. Benny Ceursters, 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. Ceursters, Hue Minh Thi Nguyen, M. T. Nguyen, J. Peeters, and L. Vereecken. Physical Chemistry-Chemical Physics, 3, 3070 - 3074 (2001).
5. Jozef Peeters, Benny Ceursters, 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. Ray J. Hoobler, Stephen R. Leone. Journal of Geophysical research, Vol. 102(E12), 28,717- 28,723 (1997).
10. Boris Nizamov, Stephen R. Leone. J. Phys. Chem. A, 108, 1746 - 1752 (2004).
11. Frank Jensen. Introduction to Computational Chemistry; Second edition; John Wiley & Sons, Ltd (2007).
12. James B. Forresman, Eleen Frisch. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second edition. Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA (1996).
13. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
14. <http://cccbdb.nist.gov/>.

*Liên hệ: Nguyễn Thị Minh Huệ*

Khoa Hóa học  
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội  
142 Xuân Thủy, Quan Hoa, Cầu Giấy, Hà Nội.  
Email: trispdt@yahoo.com.vn