

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA NGUYÊN TỬ O (¹D) VỚI METANOL

Nguyễn Thị Minh Huệ¹, Nguyễn Hữu Thọ², M. C. Lin³, Yuan-Pern Lee⁴

¹Khoa Hóa Học và Trung tâm Khoa học Tính toán - Trường ĐHSP Hà Nội

²Khoa Tự Nhiên-Trường CĐSP Gia Lai

³Center for Interdisciplinary Molecular Science, Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsinchu 300, Taiwan, and Department of Chemistry, Emory University, Atlanta, Georgia 30322, USA

⁴Center for Interdisciplinary Molecular Science, Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsinchu 300, Taiwan, and Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei 10617, Taiwan

Đến Tòa soạn 8-12-2010

Abstract

The mechanism for the reaction of the oxygen atom (¹O) with methanol (CH₃OH) molecule is studied using computational quantum method, namely B3LYP/aug-cc-pvtz. The potential energy surface (PES) for this system shows that eight different products have been found. The interesting result is that all reaction routes for the (¹O) + CH₃OH needed through pre-association C1 (CH₃(O)OH) complex. The formation of the product H₂O+H₂C=O is the most favorable. Our study would be contributing to understand more about the reaction mechanisms of the oxygen atom with methanol and in fact this reaction is one of the important ones in the atmosphere and combustion chemistry.

1. GIỚI THIỆU

Các phản ứng của nguyên tử oxi ở trạng thái singlet, O(¹D), đóng vai trò quan trọng trong hóa học khí quyển vì O(¹D) là một tác nhân phản ứng có hoạt tính mạnh với các phân tử nhỏ trong môi trường [1]. Phản ứng của nguyên tử O với các phân tử hydrocarbon thuộc lĩnh vực hóa học các quá trình đốt cháy cũng là một chủ đề quan trọng được nghiên cứu nhiều trong vài thập kỷ gần đây [2]. Các công trình này được nghiên cứu nhiều cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm như phản ứng của O(¹D) với benzen [1], xiclopropan [2, 3], axetilen [4], các ankan [5-8], nước [9],...

Phản ứng của O(¹D) với metanol gắn liền với thực tiễn do metanol có thể được sử dụng như một loại nhiên liệu thay thế có tác dụng gây ô nhiễm thấp hơn so với các nguồn nhiên liệu phổ biến hiện nay và có thể được sản xuất từ con đường sinh hóa [10]. Vì vậy, trong công trình này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng đầy đủ cho hệ phản ứng O(¹D) + CH₃OH.

2. 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 theo phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức B3LYP/aug-cc-pvtz. 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 cũng được tính ở mức B3LYP/aug-cc-pvtz. Từ các kết quả nhận được sẽ xây dựng bề mặt thế năng và xác định các thông số nhiệt động phản ứng của hệ ở 298 K, 1 atm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên sơ đồ và bề mặt thế năng (hình 1) của hệ phản ứng nguyên tử O(¹D) với metanol, phức chất trung gian hình thành đầu tiên được kí hiệu là C₁. Các cấu trúc cực tiểu là hợp chất trung gian được kí hiệu là I_i (i = 2 ÷ 4), các sản phẩm được kí hiệu là P_j (j = 1 ÷ 8) và các cấu trúc trạng thái chuyển tiếp (TS) được kí hiệu là i/j hoặc i/P_j với i, j tương ứng là thứ tự của các cực tiểu phức chất, hợp chất trung gian hoặc sản phẩm. Khi thêm chữ cái h bên cạnh ký hiệu trạng thái chuyển tiếp có ý chỉ rằng nó có năng lượng cao hơn so với khi thêm chữ cái s. 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 O(¹D) + CH₃OH được qui ước bằng 0. Hình học của một số cấu trúc được thể hiện trên hình 2.

Kết quả tính toán cho thấy, tất cả các trạng thái chuyển tiếp đều thỏa mãn có 1 tần số âm (bảng 1). Các kết quả này góp phần khẳng định rằng các TS mà chúng tôi tìm thấy là hoàn toàn đúng.

Bảng 1: Giá trị tần số dao động của các TS

TS	Tần số IR, cm^{-1}
1/P ₁	-600,3;130,0;437,6;656,6;674,8;780,2;835,4;987,5;1080,5;1186,4;1260,9;1400,3;3059,2;3460,8;3715,0
1/P ₂	-1205,9;59,3;199,6;383,3;671,0;730,7;1039,2;1160,4;1287,5;1398,4;1446,9;2455,2;3071,0;3216,3;3267,0
1/2h	-877,7;150,2;555,0;693,3;849,3;968,3;1045,8;1119,1;1347,1;1450,7;1485,1;3037,4;3177,4;3266,6;3727,8
1/2s	-1277,3;194,7;355,5;697,6;953,8;985,0;1182,0;1235,6;1451,4;1467,3;1498,0;2870,4;3048,1;3133,2;3150,5
2/P ₅	-1529,4;256,8;458,3;495,2;616,9;1050,0;1086,0;1231,1;1235,6;1278,7;1509,2;1793,2;2954,1;3045,3;3598,4
2/P ₇	-1051,7;541,6;676,6;778,1;874,9;954,2;1102,6;1171,1;1211,2;1351,6;1379,8;1517,0;2517,3;3118,5;3246,3
1/3	-1456,6;239,2;291,0;390,6;975,2;1038,4;1152,5;1321,0;1340,6;1436,8;1496,2;2525,5;3025,0;3103,6;3776,1
1/4	-1289,9;289,1;520,7;772,0;830,8;890,1;1122,9;1145,5;1159,1;1222,5;1445,3;2087,7;3049,2;3143,6;3710,5
3/4h	-1882,8;269,8;359,5;598,6;823,5;875,0;1132,8;1167,7;1259,2;1307,7;1360,6;2678,2;2786,3;3019,1;3798,8
3/4s	-235,4;297,9;536,7;999,1;1042,7;1091,5;1194,1;1289,2;1397,1;1453,3;1537,1;2969,2;3054,9;3801,3;3825,2
3/P ₃	-1278,5;205,6;354,6;460,3;681,3;752,1;1014,1;1202,1;1287,3;1439,4;1528,0;1976,3;3055,7;3661,4;3785,4
3/P ₄	-1275,7;210,1;272,7;396,2;696,8;788,4;1024,5;1184,8;1290,5;1443,8;1522,2;2001,6;3115,3;3724,5;3788,5
3/P ₅	-1741,4;436,0;528,9;720,0;783,1;1019,8;1200,1;1280,8;1315,5;1352,4;1561,1;1975,7;2957,6;3028,1;3760,8
4/P ₃	-1284,4;222,8;364,3;421,2;672,2;737,5;1013,5;1203,8;1304,2;1434,1;1534,8;1971,8;3030,3;3661,0;3787,8
4/P ₈	-1246,2;313,9;420,1;582,8;594,5;616,5;1074,8;1166,0;1205,2;1299,9;1388,2;1511,5;2702,8;3784,7;3787,0
4/P _{6h}	-1109,3;108,9;442,7;608,5;701,0;836,7;934,2;1088,7;1188,3;1234,9;1326,4;1389,6;2586,5;2886,8;2982,1
4/P _{6s}	-2305,6;499,6;545,7;655,3;783,6;1095,5;1128,1;1247,0;1309,1;1391,5;1462,0;1769,7;1984,7;3062,7;3719,4

Khi nguyên tử O (¹D) tấn công vào phân tử CH₃OH tạo ra phức chất C₁ (-252,2 kJ/mol) thì cấu trúc hình học của CH₃OH hầu như thay đổi rất ít. Các liên kết C-O và O-H được kéo dài ra không đáng kể. Trong phân tử CH₃OH, $d_{\text{C-O}} = 1,423 \text{ \AA}$; $d_{\text{O-H}} = 0,961 \text{ \AA}$; trong khi đó các khoảng cách này ở C₁ lần lượt là 1,452 Å và 0,968 Å. Liên kết O-O mới được hình thành ở C₁ có độ dài khá lớn (1,500 Å), chứng tỏ liên kết này kém bền. Những lập luận này có thể chứng tỏ rằng phức chất C₁ là cấu trúc đầu tiên được hình thành khi O (¹D) tấn công vào phân tử CH₃OH. Quá trình này không thông qua hàng rào năng lượng. Từ C₁, hai liên kết C-H trong nhóm CH₃ có thể bị kéo dài tạo ra TS 1/P₁ (+112,0 kJ/mol) và từ đó tách ra phân tử H₂, hình thành sản phẩm P₁ (H₂+HC-OH-O). Khoảng cách H-H ở TS 1/P₁ khá ngắn (0,803 Å), thuận lợi cho việc hình thành phân tử H₂. Tuy nhiên, điều đáng chú ý là hàng rào năng lượng của quá trình tạo P₁ là rất lớn.

Nguyên tử H của liên kết O-H trong C₁ cũng có thể bị đứt ra và dịch chuyển về phía nhóm CH₃ để hình thành TS 1/P₂ (-93,9 kJ/mol). Liên kết O-H và C-O bị kéo dài, tương ứng là 1,055 Å và 2,179 Å. Những quá trình này thuận lợi cho việc tách ra phân tử O₂, hình thành sản phẩm P₂ (CH₄+O₂).

Từ phức chất C₁ để tạo thành trực tiếp hợp chất trung gian I₂ có thể có 2 con đường khác nhau. Đây là một điều khá lý thú. Nếu đi qua trạng thái chuyển tiếp TS 1/2s (-228,4 kJ/mol) thì quá trình dịch chuyển các nguyên tử khá đơn giản. Lúc này nguyên tử H trong liên kết O-H sẽ dịch chuyển sang phía nguyên tử O

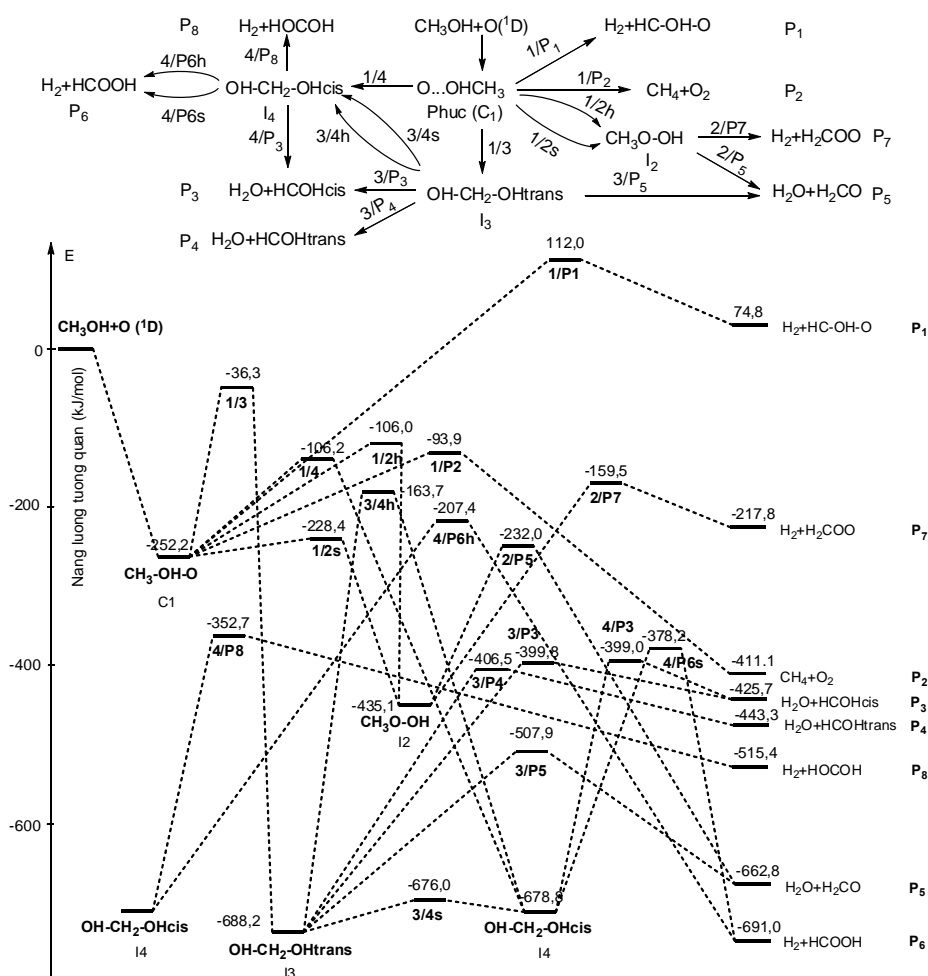
còn lại để tạo ra liên kết O-H mới và hình thành I₂. Nếu đi qua trạng thái chuyển tiếp TS 1/2h (-106,0 kJ/mol) thì quá trình dịch chuyển các nguyên tử phức tạp hơn và có hàng rào năng lượng lớn hơn khá nhiều. Khi đó, liên kết C-O trong C₁ được kéo dài ra. Trong cấu trúc TS 1/2h các nguyên tử C-O-O tạo ra một vòng 3 cạnh có kích thước khá lớn. Các khoảng cách C-O lần lượt là 1,807 Å và 1,928 Å, còn $d_{\text{O-O}} = 1,532 \text{ \AA}$. Các nguyên tử O trong C₁ gần như là thực hiện quá trình đổi vị trí cho nhau trong việc liên kết với nguyên tử C để tạo ra I₂. Rõ ràng là vì có hàng rào năng lượng lớn hơn nên việc hình thành I₂ bằng con đường thông qua TS 1/2h sẽ khó khăn hơn nhiều so với khi đi qua TS 1/2s.

Các sản phẩm P₅ (H₂O+H₂C=O) và P₇ (H₂+H₂COO) đều có thể được hình thành trực tiếp từ I₂. Khi đi qua TS 2/P₅ (-232,0 kJ/mol), một nguyên tử H trong nhóm CH₃ của I₂ sẽ từ từ dịch chuyển sang liên kết với nguyên tử O (đang liên kết với nguyên tử H). Khi đó liên kết C-H sẽ bị kéo dài ra, $d_{\text{C-H}} = 1,242 \text{ \AA}$; liên kết O-H mới chuẩn bị được hình thành $d_{\text{O-H}} = 1,486 \text{ \AA}$. Khoảng cách O-O cũng bị giãn ra khá lớn 1,917 Å; thuận lợi cho việc tách ra phân tử H₂O tạo ra sản phẩm P₅. Nếu đi qua TS 2/P₇ (-159,5 kJ/mol) thì một nguyên tử H của liên kết C-H cùng với một nguyên tử H của liên kết O-H sẽ được tách ra. Trong cấu trúc TS 2/P₇, các liên kết này đã bị kéo dài ra tương ứng là 1,769 Å và 1,481 Å. Những quá trình dịch chuyển này đều góp phần làm tách dễ dàng một phân tử H₂ hình thành sản phẩm P₇.

Chất trung gian I₃ được tạo ra từ C₁ thông qua TS 1/3 (-36,3 kJ/mol). Nguyên tử O đứng độc lập (chỉ liên kết với nguyên tử O còn lại) trong C₁ sẽ từ bị tách rời và chuyển dịch về phía nguyên tử C để hình thành liên kết C-O thứ hai. Trong TS 1/3, độ dài liên kết O-O lúc này rất lớn (2,311 Å). Song song với quá trình dịch chuyển của nguyên tử O là quá trình cắt đứt một nguyên tử H trong một liên kết C-H (1,113 Å). Nguyên tử H này sẽ tiến dần về phía nguyên tử O trong liên kết C-O mới được hình thành và tạo ra thêm một liên kết O-H (1,750 Å) mới nữa, tạo ra I₃. Từ hợp chất trung gian I₃ có 5 con đường phản ứng khác nhau.

Đường thứ nhất đi qua TS 3/P₃ (-399,8 kJ/mol) sẽ tạo ra sản phẩm P₃ (H₂O+HCOH_{cis}). Khi đó một nguyên tử H trong nhóm CH₂ của I₃ sẽ bị tách ra và tiến về phía một trong hai nguyên tử O để tạo ra liên kết O-H mới, một liên kết C-O sẽ bị kéo dài (2,120 Å) và đứt ra tạo nên phân tử H₂O. Đường thứ hai đi qua TS 3/P₄ (-406,5 kJ/mol) để tạo ra sản phẩm P₄ (H₂O+HCOH_{trans}). Quá trình này xảy ra cũng gần

giống với đường thứ nhất, chỉ khác là nguyên tử H bị tách ra cùng với nhóm OH để tạo thành phân tử nước là nguyên tử H còn lại của nhóm CH₂ trong phân tử I₃. Đường thứ ba đi qua TS 3/P₅ (-507,9 kJ/mol) để tạo ra sản phẩm P₅ (H₂O+H₂C=O). Ở đây, một nguyên tử H của nhóm OH này sẽ chuyển thẳng về phía nhóm OH kia để tách ra một phân tử H₂O. Đường thứ tư đi qua TS 3/4s (-676,0 kJ/mol). Trong quá trình này, một nguyên tử H của một nhóm OH dịch chuyển về phía đối diện so với mặt phẳng O-C-O để tạo ra hợp chất trung gian I₄. Đường thứ năm đi qua TS 3/4h (-163,7 kJ/mol) cũng tạo ra I₄ nhưng sự dịch chuyển các nguyên tử trong trường hợp này phức tạp hơn và có hàng rào năng lượng cao hơn rất nhiều so với đường thứ tư. Khi đó từ I₃, một nguyên tử H của nhóm OH thứ nhất sẽ dịch chuyển về phía C tạo ra một liên kết C-H mới. Đồng thời lại có quá trình ngược lại, một nguyên tử H của nhóm CH₂ lại bị đứt ra và tiến về phía nguyên tử O tạo ra liên kết O-H mới ở cùng một phía với liên kết O-H sẵn có của I₃ so với mặt phẳng O-C-O, tạo ra I₄.



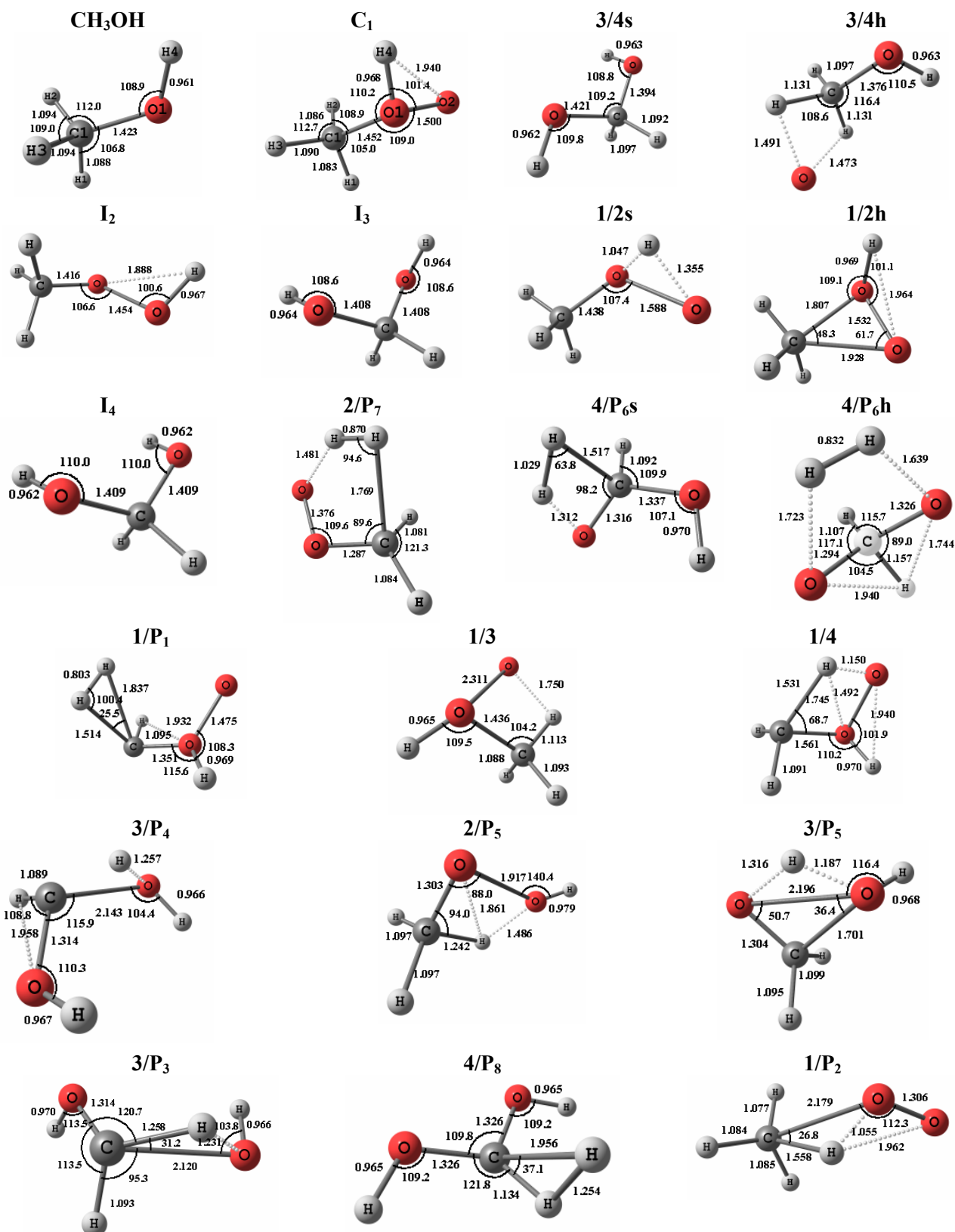
Hình 1: Sơ đồ phản ứng và bề mặt thế năng (PES) của hệ phản ứng O (¹D)+CH₃OH

Từ I₄ có thể trực tiếp tạo ra sản phẩm P₆ (H₂+HCOOH) theo 2 cách. Cách thứ nhất thông qua TS 4/P_{6s} (-378,2 kJ/mol) là làm đứt các liên kết O-H

và C-H để tạo ra phân tử H₂. Ở TS 4/P_{6s}, các liên kết O-H và C-H khi sắp bị đứt có độ dài khá lớn, tương ứng là 1,312 Å và 1,517 Å. Hai nguyên tử H khi bị

tách ra cũng từ từ tiến lại gần nhau (1,029 Å) để hình thành phân tử H₂. Phần còn lại sau khi tách H₂ là axit HCOOH có các nguyên tử H ở vị trí *trans* so với liên kết C-O trong mặt phẳng O-C-O. Cách thứ hai là thông qua TS 4/P₆h (-207,4 kJ/mol). Khác với cách thứ nhất, phân tử H₂ trong trường hợp này được hình thành từ việc đứt các liên kết O-H. Trong cấu trúc TS

4/P₆h, d_{O-H} lúc này là khá lớn (1,723 Å và 1,639 Å). Đồng thời với quá trình trên thì một nguyên tử H ở nhóm CH₂ cũng bị đứt ra và tiến về phía một nguyên tử O tạo ra một liên kết O-H mới, hình thành nên phân tử axit HCOOH. Theo cách thứ hai có hàng rào năng lượng lớn hơn cách thứ nhất rất nhiều nên kém thuận lợi hơn.



Hình 2: Hình học một số trạng thái chuyển tiếp và chất trung gian (độ dài liên kết (Å), góc liên kết (°))

Việc tách phân tử H₂ cũng có thể được thực hiện từ I₄ thông qua TS 4/P₈ (-352,7 kJ/mol). Các nguyên tử H được tách ra từ nhóm CH₂ của I₄. Đây là một trường hợp tách H₂ khá đặc biệt so với việc tách H₂ ở các đường phản ứng đã phân tích ở trên. Trong cấu trúc của trạng thái chuyển tiếp TS 4/P₈, các liên kết C-H trước khi bị tách có độ dài chênh lệch khá lớn, lần lượt là 1,956 Å và 1,134 Å. Khoảng cách giữa 2 nguyên tử H này của TS khi chuẩn bị hình thành phân tử H₂ cũng lớn hơn (1,254 Å) so với các trường hợp của TS cũng tách ra phân tử H₂ đã phân tích ở trên.

Từ việc phân tích các đường phản ứng trên bề mặt thế năng của hệ phản ứng O(¹D) + CH₃OH ở trên chúng ta có thể nhận thấy con đường tạo thành sản

phẩm P₅ (H₂O+H₂C=O) khi đi qua C₁→TS 1/2s →I₂→TS 2/P₅→P₅ là con đường có hàng rào năng lượng thấp nhất, sẽ gặp nhiều thuận lợi nhất. Ngược lại, sự tạo thành sản phẩm P₁ (H₂+HC-OH-O) có hàng rào năng lượng rất cao nên khó có thể xảy ra.

Giá trị entanpi và năng lượng Gibbs của một phản ứng hóa học có thể tính được bằng lý thuyết [12]. Đối với phản ứng của hệ O(¹D)+CH₃OH, trong sự tạo thành các sản phẩm P₁-P₈, kết quả ở bảng 2 cho thấy trừ quá trình tạo sản phẩm P₁ còn tất cả các quá trình còn lại đều là quá trình tỏa nhiệt và đều có năng lượng Gibbs ΔG < 0, thuận lợi cho phản ứng xảy ra.

Bảng 2: Kết quả tính entanpi và năng lượng Gibbs

Phản ứng	ΔH _{298 K, 1 atm} , kcal/mol	ΔG _{298 K, 1 atm} , kcal/mol
O(¹ D)+CH ₃ OH→H ₂ +HC-OH-O (P ₁)	18,7	18,6
→CH ₄ +O ₂ (P ₂)	-97,59	-98,25
→H ₂ O+HCOH _{cis} (P ₃)	-100,8	-103,1
→H ₂ O+HCOH _{trans} (P ₄)	-105,0	-107,2
→H ₂ O+H ₂ C=O (P ₅)	-157,4	-159,2
→H ₂ +HCOOH (P ₆)	-164,3	-164,1
→H ₂ +H ₂ COO (P ₇)	-51,3	-51,2
→H ₂ +HO-C-OH (P ₈)	-122,3	-122,2

4. KẾT LUẬN

Toàn bộ các cấu trúc hình học liên quan đến quá trình hình thành 8 sản phẩm khác nhau từ hệ chất phản ứng O(¹D)+CH₃OH đã được xác định. Bề mặt thế năng của các quá trình này cũng được xây dựng, cụ thể cơ chế tạo thành các sản phẩm khác nhau đã được phân tích và lý giải đầy đủ. Thông qua bề mặt thế năng ta nhận thấy đường phản ứng tạo sản phẩm P₁ (H₂ + HC(O)OH) là khó xảy ra (do hàng rào năng lượng quá cao). Các đường phản ứng tạo 7 sản phẩm còn lại đều có khả năng xảy ra bởi vì tất cả các năng lượng tương quan tương ứng đều nhỏ thua không và chúng ta có thể kết luận hướng tạo thành sản phẩm (H₂O+H₂C=O) là thuận lợi nhất về mặt năng lượng.

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

1. Hui-Fen Chen, Chi-Wei Liang, Jim J. Lin, Yuan-Pern Lee, J. F. Ogilvie, Z. F. Xu, and M. C. Lin. J. Chem.

Phys. 129, 174303 (2008).
 2. C. C. Wang, J. Shu, J. J. Lin, Y. T. Lee, X. Yang, T. L. Nguyen, and A. M. Mebel. J. Chem. Phys., 116, 8292 (2002).
 3. J. Shu, J. J. Lin, C. C. Wang, Y. T. Lee, X. Yang, T. L. Nguyen, and A. M. Mebel. J. Chem. Phys., 115(7) (2001).
 4. Yvan Girard and Patrick Chaquin. J. Phys. Chem. A, 107, 10462 - 10470 (2003).
 5. X. Yang. Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 205 (2006).
 6. A. H. H. Chang and S. H. Lin. Chem. Phys. Lett. 363, 175 (2002).
 7. A. H. H. Chang and S. H. Lin. Chem. Phys. Lett. 384, 229 (2004).
 8. Y. C. Sun, I. T. Wang, T. L. Nguyen, H. F. Lu, X. Yang, and A. M. Mebel. J. Phys. Chem. A 107, 6986 (2003).
 9. Nobuaki Tanaka, Masao Takayanagi, Ichiro Hanazaki. Chem. Phys. Lett. 254, 40-46 (1996).
 10. D. G. Johnson, M. A. Blitz and P. W. Seakins. Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 2549-2553 (2000).
 11. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
 12. Joseph W. Ochterski, Ph. D. Thermochemistry in Gaussian. <http://www.gaussian.com>.

13.