

# NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG GIỮA GỐC PROPARGYL VỚI GỐC HYDROXYL BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Phạm Văn Tiến<sup>1\*</sup>, Lê Kim Long<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Minh Huệ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>3</sup>Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đền Tòa soạn 10-10-2013

## Abstract

The reaction mechanism of the Propargyl radical and Hydroxyl radical 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 surface (PES) for the C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> and OH system was also established. Calculated results indicate that products of this reaction can be (H<sub>2</sub>CCC+H<sub>2</sub>O), (HCCCH+H<sub>2</sub>O), (CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>O), (HCCCHO+H<sub>2</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + HCHO), (H<sub>2</sub>CCCO+H<sub>2</sub>) and (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+CO). However, the formation of (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+CO) is the most favorable.

**Keywords:** Reaction mechanism, propargyl radical, hydroxyl radical, density functional theory.

## 1. MỞ ĐẦU

Gốc propargyl (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) xuất hiện một cách phức tạp trong sự đốt cháy nhiên liệu giàu hydrocarbon, và được cho là có vai trò quan trọng trong sự hình thành benzen và muội than [1]. Một cách cụ thể, phản ứng tái kết hợp của gốc tạo thành phân tử benzen hoặc gốc phenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [1, 9]. Hai hợp chất này thuộc loại vòng thơm, chúng được coi như là phân tử nền cho sự hình thành hydrocarbon thơm nhiều vòng và muội. Ngoài ra, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> cũng tham gia vào quá trình biến đổi hóa học các oxit của nitơ (NO<sub>x</sub>) một cách nhanh chóng và có hiệu quả [6]. Thêm vào đó, phản ứng của gốc propargyl với oxi nguyên tử (O) và với oxi phân tử (O<sub>2</sub>) giải phóng ra năng lượng, một phần năng lượng này kích thích electron, do đó làm tăng thêm đặc tính xanh trong sự phát quang bằng phản ứng hóa học của nhiều sự cháy [12, 13]. Cuối cùng khả năng phản ứng cao của C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> cho phép nó phản ứng với các tiểu phân có vỏ đóng bền vững, nói chung là sản phẩm cuối cùng của sự đốt cháy như H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, và N<sub>2</sub>.... Đã có một số công trình nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm về các tính chất của propargyl cho thấy propargyl là hợp chất có khả năng phản ứng cao và đa dạng [11]. Tuy nhiên, chưa thấy công trình nào công bố kết quả nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng của gốc C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> với OH.

Để mở rộng các nghiên cứu trước đây về phản ứng của gốc propargyl (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) với các hợp chất tồn tại trong khí quyển [7], chúng tôi tiếp tục khảo sát cơ chế phản ứng giữa gốc propargyl với gốc hydroxyl. Trong phản ứng này, hệ chất phản ứng được dự đoán biến đổi theo hai nhóm phản ứng: Chất phản ứng (RA) → TS → sản phẩm (PR); Chất phản ứng (RA) → sản phẩm trung gian (IS) → sản phẩm (PR). Trên cơ sở đó, chúng tôi sẽ tiến hành các tính toán hóa lượng tử để khảo sát và đánh giá khả năng phản ứng cũng như dự đoán các sản phẩm có thể thu được trong hệ phản ứng C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + OH.

## 2. 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(3df,2p). Trong đó trạng thái chuyển tiếp đúng được xác thực bằng việc phân tích tần số dao động, tọa độ thực (IRC) của phản ứng. Ngoài ra độ nhiễm spin (S<sup>2</sup>) cũng được xem xét. Năng lượng điểm đơn và năng lượng dao động điểm không cũng được tính ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) [14]. Từ các kết quả nhận được sẽ xác định cấu trúc, năng lượng, các thông số nhiệt động và thiết lập bề mặt thế năng của hệ. Các tính toán được thực hiện trên phần mềm Gaussian 03 [15].

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

## 3.1. Dự đoán khả năng phản ứng

Để sơ bộ dự đoán hướng phản ứng ưu tiên trong hệ  $C_3H_3$  và OH, chúng tôi đã tính và phân tích năng lượng của các orbital phân tử (MO), một số kết quả được đưa ra ở bảng 1.

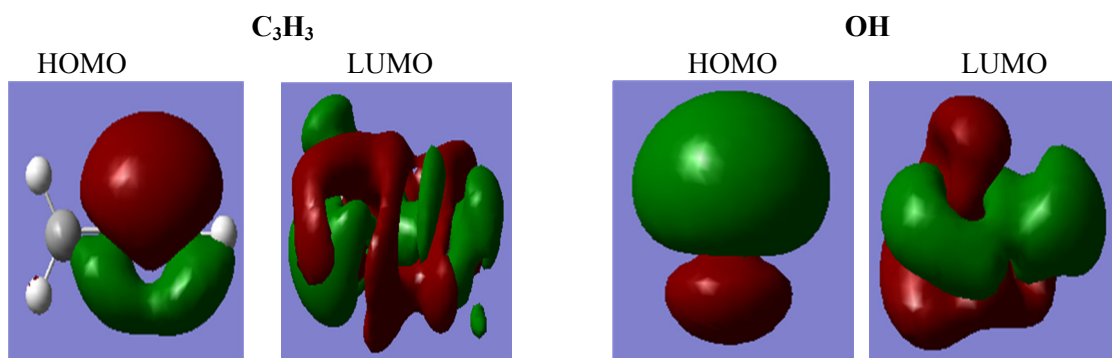
Áp dụng lí thuyết orbital phân tử biên FMO (frontier molecular orbital) và kết quả tính ở bảng cho thấy, giá trị  $\Delta E$  nhỏ nhất ứng với mức năng

lượng LUMO $\beta$  của gốc OH và HOMO $\alpha$  của gốc  $C_3H_3$ . Do đó, khi phản ứng xảy ra thì mật độ electron sẽ dịch chuyển từ gốc  $C_3H_3$  sang gốc OH để bão hòa trạng thái hóa trị. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với khả năng hình thành liên kết xích ma trong sự hình thành các sản phẩm quan trọng nhất của phản ứng trong hệ này. Hình ảnh các orbital biên được biểu diễn ở hình 1.

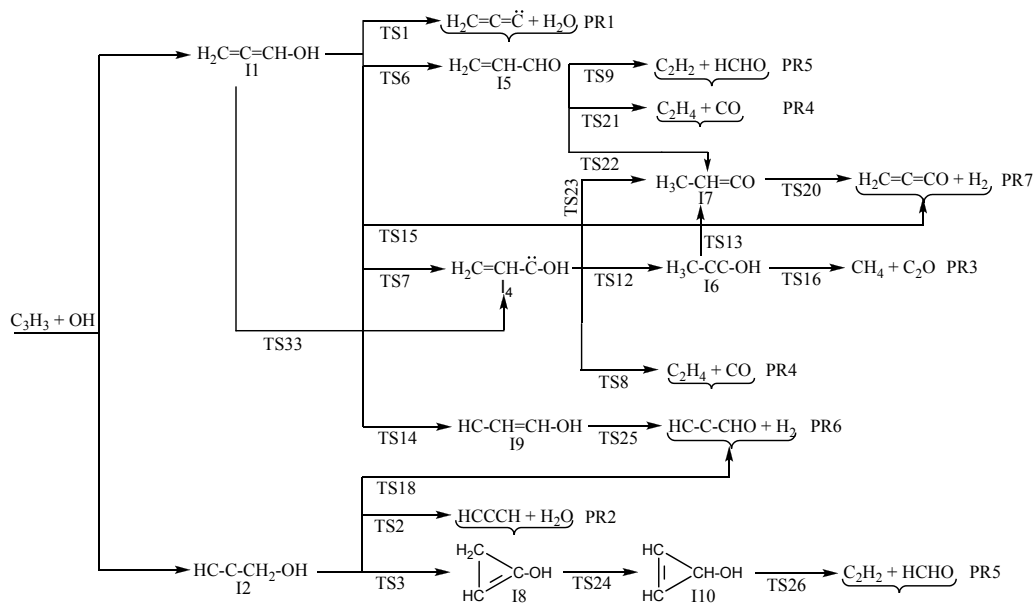
Các hướng phản ứng có thể xảy ra của hệ phản ứng giữa  $C_3H_3$  với OH được minh họa chi tiết trong sơ đồ hình 2.

Bảng 1: Giá trị năng lượng của HOMO và LUMO ở B3LYP/6-311++G(3df,2p)

	E (HOMO) (eV)	E (LUMO) (eV)	$\Delta E$ (LUMO-HOMO) (eV)	
$C_3H_3$	-0,22287 (HOMO $\alpha$ )	-0,00369 (LUMO $\alpha$ )	$C_3H_3(\alpha) - OH(\alpha)$	0,35326
	-0,28559 (HOMO $\beta$ )	-0,10470 (LUMO $\beta$ )	$C_3H_3(\alpha) - OH(\beta)$	0,32729
OH	-0,35695 (HOMO $\alpha$ -pi)	-0,01727(LUMO $\alpha$ -sg)	$C_3H_3(\beta) - OH(\alpha)$	0,25225
	-0,33098(HOMO $\beta$ )	-0,18522(LUMO $\beta$ )	$C_3H_3(\beta) - OH(\beta)$	0,22628
			$OH(\alpha) - C_3H_3(\alpha)$	0,2056
			$OH(\alpha) - C_3H_3(\beta)$	0,27287
		$OH(\beta) - C_3H_3(\alpha)$	0,03765	
		$OH(\beta) - C_3H_3(\beta)$	0,10037	



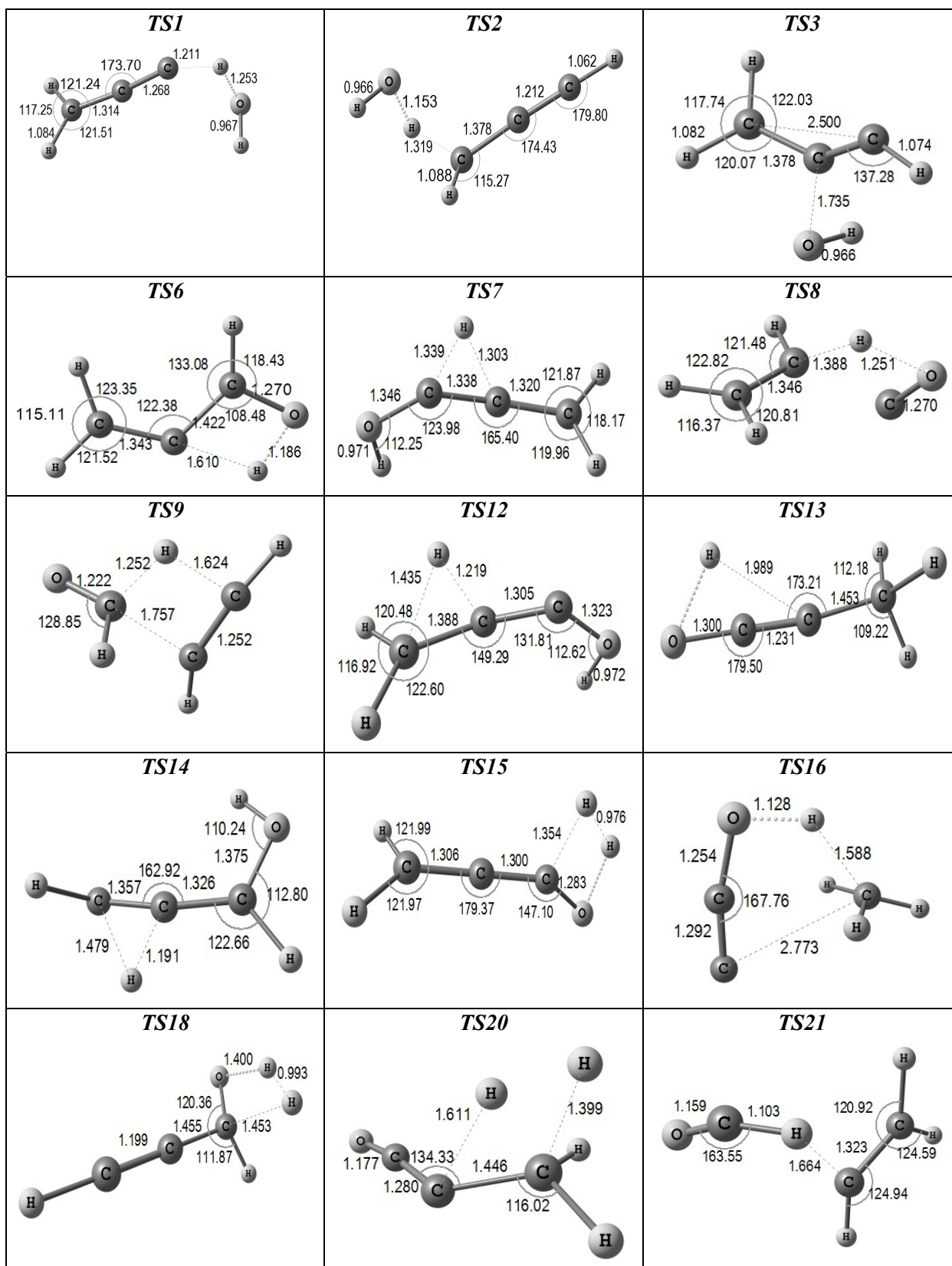
Hình 1: Hình ảnh các HOMO và LUMO của  $C_3H_3$  và OH



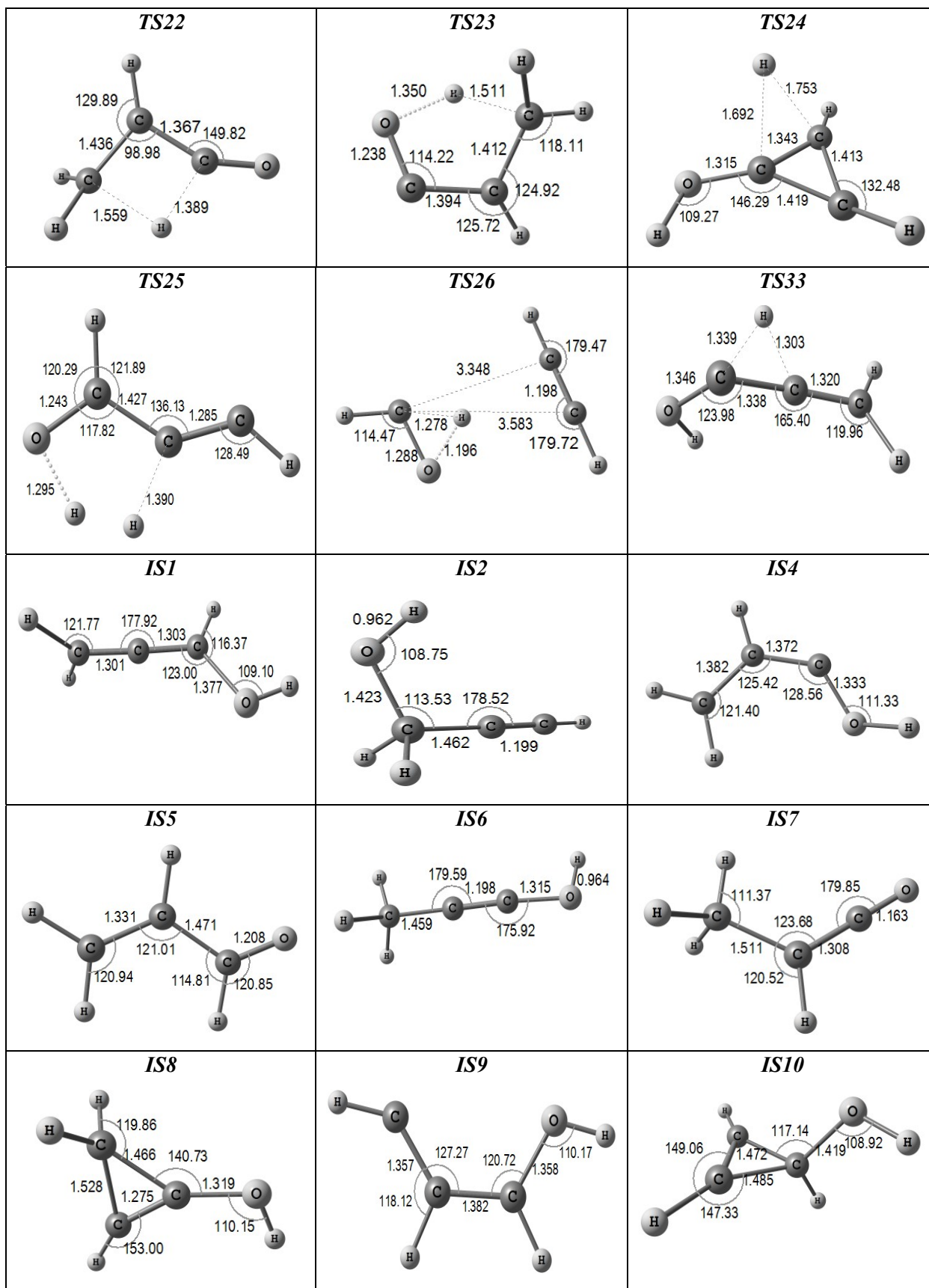
Hình 2: Sơ đồ chi tiết cơ chế phản ứng giữa  $C_3H_3$  với OH

### 3.2. Cấu trúc hình học và bề mặt thế năng

Cấu trúc hình học đã tối ưu hóa của hệ chất phản ứng, hợp chất trung gian (IS) và trạng thái chuyển tiếp (TS) được biểu diễn ở hình 3.



Hình 3: Cấu trúc chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng  $C_3H_3 + OH$  [Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ( $^\circ$ ), dấu chấm thay cho dấu phẩy chỉ phần thập phân] (Xem tiếp trang sau)



Hình 3: Cấu trúc chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng  $C_3H_3 + OH$  [Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ( $^\circ$ ), dấu chấm thay cho dấu phẩy chỉ phần thập phân]

Bề mặt thế năng biểu diễn năng lượng tương đối của các chất phản ứng (RA), trạng thái chuyển tiếp (TS), các chất trung gian (IS) và các sản phẩm (PR) được đưa ra ở hình 4.

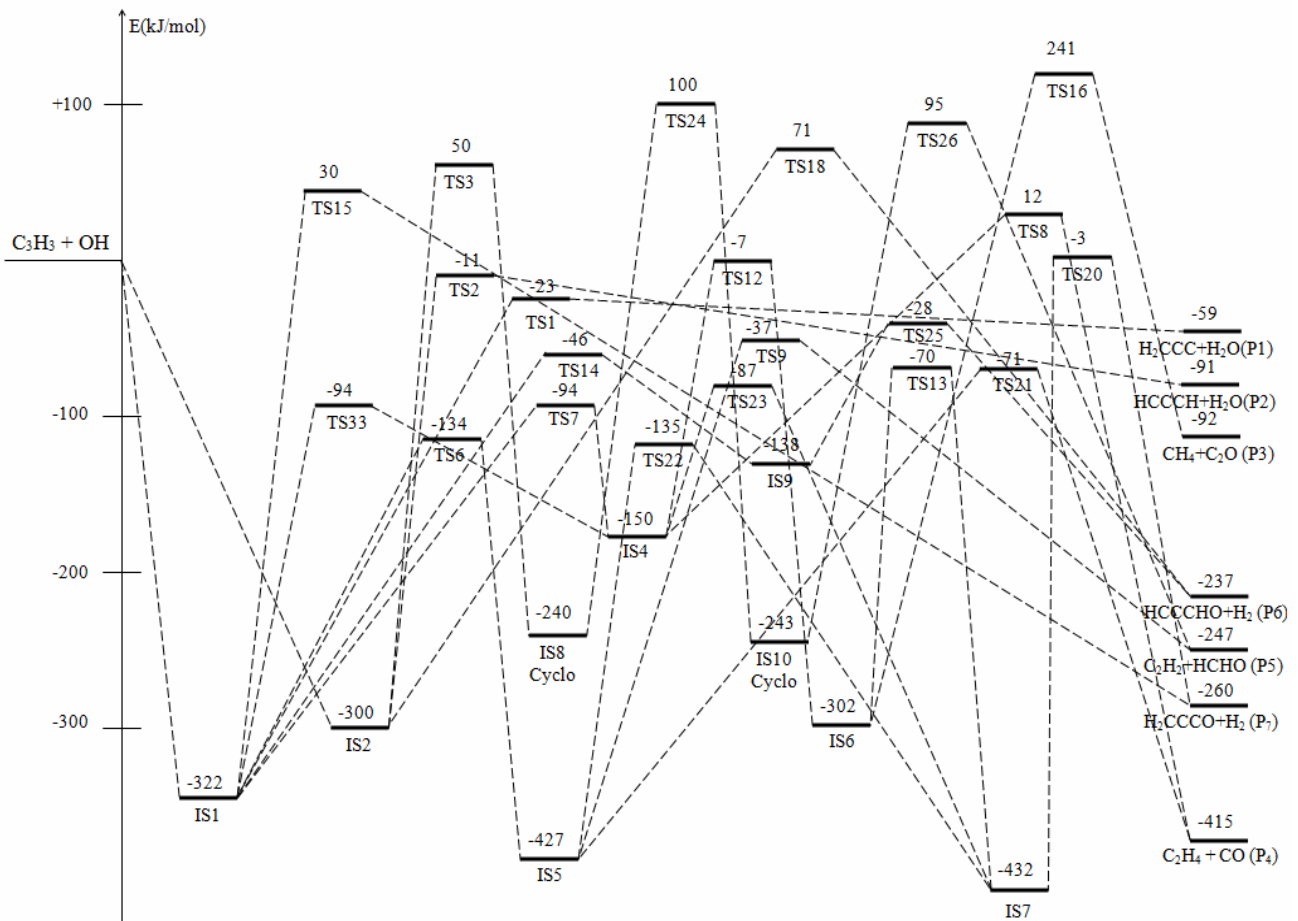
Từ bề mặt thế năng ta nhận thấy, hai sản phẩm trung gian IS1 và IS2, có năng lượng tương đối là -322 kJ/mol và -300 kJ/mol, đều dễ dàng được hình thành do hệ chất phản ứng là hai gốc tự do có năng lượng hoạt hoá cao.

Sản phẩm dễ hình thành nhất, sản phẩm P4 ( $C_2H_4 + CO$ ), được tạo ra thông qua hai con đường. Cả hai con đường này đều bắt nguồn từ hợp chất trung gian IS1, trong đó con đường thứ nhất đi qua các trạng thái chuyển tiếp TS6 và TS21 có năng lượng tương đối tương ứng là -134 kJ/mol và -71 kJ/mol, cả hai giá trị năng lượng này đều rất thấp so với hệ chất RA; con đường thứ hai đi qua các trạng

thái chuyển tiếp TS33 và TS8 có năng lượng tương đối tương ứng là -94 kJ/mol và 12 kJ/mol. Như vậy, trong hai con đường tạo thành sản phẩm P4 đều có khả năng xảy ra, trong đó tiến trình tạo thành sản phẩm thông qua con đường thứ nhất sẽ thuận lợi hơn về mặt năng lượng.

Sản phẩm P5 ( $C_2H_2 + HCHO$ ) có thể được hình thành từ sản phẩm trung gian IS1 và IS2. Từ IS1 qua các trạng thái chuyển tiếp TS6 và TS9 có năng lượng tương đối lần lượt bằng -134 kJ/mol và -37 kJ/mol, rất thấp so với hệ chất RA. Trong khi đó, IS2 đi qua các trạng thái chuyển tiếp TS3, TS24 và TS26 có năng lượng tương đối tương ứng bằng 50 kJ/mol, 100 kJ/mol và 95 kJ/mol. Kết quả trên cho thấy sự tạo thành sản phẩm P5 từ IS1 là thuận lợi hơn so với IS2.

Từ IS2 và IS9 qua các trạng thái chuyển tiếp



Hình 4: Bề mặt thế năng của hệ phản ứng giữa  $C_3H_3$  với OH

TS18 và TS25 tạo nên sản phẩm P6 ( $HCCCHO + H_2$ ). Năng lượng tương đối của các trạng thái chuyển tiếp này tương ứng bằng 71 kJ/mol, -28 kJ/mol và năng lượng tương đối của P6 là -237 kJ/mol. Các giá trị năng lượng tương đối của các trạng thái chuyển tiếp cho thấy sự tạo thành P6 từ IS9 là thuận lợi hơn so với đi từ IS2.

Từ IS1 qua trạng thái chuyển tiếp TS15 (30 kJ/mol) có thể tạo ra sản phẩm P7 ( $H_2CCCO + H_2$ ), tuy nhiên từ IS1 cũng có thể đi qua các trạng thái chuyển tiếp TS33 (-94 kJ/mol), TS12 (-7 kJ/mol), TS13 (-70 kJ/mol) và TS20 (-3 kJ/mol) để tạo thành sản phẩm P7. Như vậy, trong hai con đường tạo thành sản phẩm P7, con đường thứ hai đi qua nhiều

giai đoạn hơn nhưng lại thuận lợi hơn về mặt năng lượng.

Từ IS6 qua trạng thái chuyển tiếp TS16 (241 kJ/mol) có thể hình thành nên sản phẩm P3, tuy nhiên sản phẩm này khó tạo thành do có hàng rào năng lượng rất cao.

Cả hai sản phẩm P1 (H<sub>2</sub>CCC + H<sub>2</sub>O) và P2 (HCCCH + H<sub>2</sub>O) đều có sự xuất hiện của phân tử H<sub>2</sub>O. Trong đó, sản phẩm P1 đi từ IS1 (-322 kJ/mol)

qua trạng thái chuyển tiếp TS1 có hàng rào năng lượng là -23 kJ/mol, còn sản phẩm P2 đi từ IS2 (-300 kJ/mol) qua trạng thái chuyển tiếp TS2 có hàng rào năng lượng là -11 kJ/mol. Kết quả này cho thấy sự tạo thành sản phẩm P2 là thuận lợi hơn so với sự tạo thành sản phẩm P1.

Các thông số nhiệt động học của các đường phản ứng được tính bằng phương pháp phiếm hàm mật độ và giá trị của chúng được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Giá trị năng lượng các thông số nhiệt động học của hệ C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> với OH

Đường phản ứng	$\Delta G^0$ , kJ/mol	$\Delta S^0$ , J/mol.K	$\Delta H^0$ , kJ/mol	$\Delta H^0$ , kJ/mol (Thực nghiệm) [16]
P1 (H <sub>2</sub> CCC + H <sub>2</sub> O)	-59,06	-2,89	-58,20	
P2 (HCCCH + H <sub>2</sub> O)	-102,19	-59,23	-84,54	
P3 (CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> O)	-95,34	-7,85	-93,00	
P4 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CO)	-416,6	3,83	-417,74	
P5 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + HCHO)	-246,45	7,45	-248,67	-245±4
P6 (HCCCHO + H <sub>2</sub> )	-228,59	26,38	-236,45	
P7 (H <sub>2</sub> CCCO + H <sub>2</sub> )	-251,37	26,38	-259,23	-261±3

Kết quả tính ở bảng 2 cho thấy, về mặt nhiệt động học thì các phản ứng ở trên đều có khả năng xảy ra. Thứ tự ưu tiên như sau: P4 > P7 > P5 > P6 > P2 > P3 > P1. Qua so sánh chúng tôi thấy kết quả tính toán  $\Delta H_{298}^0$  của 2 đường phản ứng P<sub>5</sub> và P<sub>7</sub> khá sát thực nghiệm. Từ đó có thể kết luận những kết quả tính toán theo lý thuyết thu được là đáng tin cậy.

#### 4. KẾT LUẬN

Áp dụng phương pháp phiếm hàm mật độ chúng tôi đã tối ưu hóa được các cấu trúc hình học của chất phản ứng, hợp chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm của hệ phản ứng giữa C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> với OH. Đã thiết lập được bề mặt thế năng và giải thích cơ chế phản ứng của hệ và từ đó cho thấy trong 7 nhóm sản phẩm từ P1 đến P7 đều có thể dễ dàng được tạo thành. Về mặt nhiệt động học, trong 7 nhóm sản phẩm của hệ phản ứng này đều có khả năng xảy ra được ở điều kiện tiêu chuẩn và thứ tự ưu tiên các phản ứng theo trật tự P4 > P7 > P5 > P6 > P2 > P3 > P1. Kết quả nghiên cứu này có thể làm tài liệu tham khảo cho các nhà hóa học thực nghiệm hoặc làm đầu vào cho các tính toán lý thuyết về sau.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. A. Miller, M. J. Pilling, and J. Troe. Proc. Combust. Inst., **30**, 43-88 (2005).

2. Wei Quan Tian, Yan Alexander Wang. J. Org. Chem., **69(13)**, 4299-4308 (2004).

3. Ikchoon Lee, Chan Kyung Kim, Bon-Su Leea, Tae-Kyu Ha. J. Mol. Struct. (Theochem), **279**, 191-205 (1993).

4. Wei Jiang SI, Shu Ping Zhuo, Guan Zhi Ju. Chinese Chemical Letters, **15(5)**, 627-630 (2004).

5. S. R. Schofield, N. J. Curson, M. Y. Simmons, O. Warschkow, N. A. Marks, H. F. Wilson, D. R. McKenzie, P. V. Smith, M. W. Radny, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **4**, 609-613 (2006).

6. Hema Munjal, K L Baluja. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **40**, 1713 (2007).

7. Michael D. Hoops and Bruce S. Ault. The Journal of Physical Chemistry A, **112(24)**, 5368-5377 (2008).

8. Ya A. Dorfman, I. M. Yukht, L. V. Levina, G. S. Polimbetova, T. V. Petrova, V. S. Emelyanova. Russ. Chem. Rev., **60**, 605 (1991).

9. Peter A. Hamilton and Timothy P. Murrells. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **2(81)**, 1531-1541 (1985).

10. Adam J. Delson, Bruce S. Ault. The Journal of Physical Chemistry A, **110(51)**, 13786-13791 (2006).

11. Slawomir Berski, Zdzislaw Latajka. Chemical Physics Letters, **426**, 273-279 (2006).

12. Hue Minh Thi Nguyen, Shaun Avondale Carl, Jozef Peeters, Minh Tho Nguyen. Phys. Chem. Chem. Phys., **6**, 4111-4117 (2004).

13. Shaun A. Carl, Hue Minh Thi Nguyen, Rehab Ibrahim M. Elsamra, Minh Tho Nguyen, and Jozef Peeters. *Journal of Chemical Physics*, **122**, 114307 (2005).
14. Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd. (2007).
15. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
16. A. Matsugi, K. Suma, A. Miyoshi. *Kinetics and Mechanisms of some radicals plus Propargyl Recombination Reactions*, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 7321-7334 (2012).

*Liên hệ:* **Phạm Văn Tiến**

Viện Kỹ thuật Hóa học  
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội  
Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội  
Email: tien.phamvan@hust.edu.vn.