

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG GIỮA C_2H VÀ CH_3CN

Trần Quốc Trị¹, Nguyễn Thị Minh Huệ²

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Đồng Tháp,

²Khoa hóa học và Trung tâm tính toán, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đến Tòa soạn 17-7-2012

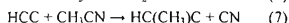
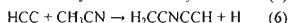
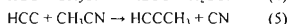
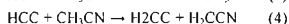
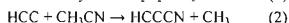
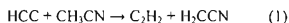
Abstract

The reaction mechanism of the Ethynyl radical and CH_3CN has been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the BHandHLYP 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 $C_2H + CH_3CN$ system was also established. Calculated results indicate that products of this reaction can be ($HCCCH_3 + CN$), ($C_2H_2 + H_3CCN$), ($HCCCN + CH_3$), ($H_2CCNCCH + H$), ($HCCNC + CH_3$), ($HC(CH_3)C + CN$) and ($H_2CC + CH_2CN$). However, the formation of ($C_2H_2 + H_3CCN$), ($HCCCN + CH_3$) and ($HCCNC + CH_3$) is the most favorable. This study is a contribution to the understanding of the reaction mechanisms of the ethynyl radical with many small radicals and molecules in the atmosphere and combustion chemistry.

Keywords: Ethynyl radical, reaction mechanisms, Density Functional Theory, CH_3CN , potential energy surface, reaction paths.

1. GIỚI THIỆU

Tiếp tục các nghiên cứu trước đây về phản ứng của gốc etinyl (C_2H) với các hợp chất tồn tại trong khí quyển [1-10], đặc biệt là với các hợp chất chứa N, đã tiến hành khảo sát cơ chế của phản ứng giữa C_2H với CH_3CN . Các sản phẩm có thể tạo thành như sau:



Trên cơ sở các định hướng phản ứng này, đã áp dụng các tính toán trong hóa lượng tử để khảo sát và đánh giá khả năng xảy ra của các đường phản ứng và từ đó dự đoán các sản phẩm có thể của phản ứng giữa C_2H và CH_3CN .

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 BHandHLYP/6-311++G(d,p) [11].

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 ở mức tính có bộ hàm cơ sở cao hơn BHandHLYP/6-311++G(3df,2p) [11]. Từ các kết quả nhận được sẽ thiết lập bề mặt thế năng và xác định các thông số nhiệt động của hệ. Tất cả các tính toán đều được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 [12].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Gốc C_2H

Gốc etinyl bao gồm 3 nguyên tử được đánh số từ 1 đến 3 (theo hình 1). Trong các hướng phản ứng nêu trên, nguyên tử C2 và C3 đều có khả năng tấn công vào phân tử CH_3CN . Những hiểu biết về hóa học cổ điển cho thấy khả năng nguyên tử C của gốc C_2H tấn công vào phân tử CH_3CN dễ dàng hơn khi xuất hiện electron tự do. C_2H có thể tồn tại ở hai dạng cấu trúc điện tử. Cụ thể là $H-C \equiv C$: và $H-C \equiv C$ ·. Thông qua các phương pháp tính toán đã đề cập ở trên chúng tôi thu được cấu trúc đã được tối ưu hóa và hình ảnh về hàm electron định vị ELF (Electronic Localized Function) của chúng. Kết quả được biểu diễn ở hình 1.

Sự phân tích NBO cũng như hình ảnh của hàm ELF thông qua tính toán hóa học lượng tử cũng hoàn toàn phù hợp với quan điểm cổ điển về hai dạng cấu

trúc của C_2H . Hình ảnh về ELF cho biết sự phân bố chi tiết mật độ electron trong phân tử. Rõ ràng, mật độ electron chưa tham gia liên kết (electron riêng) trên nguyên tử C3 ở cấu trúc $H-\dot{C}=C:$ là lớn hơn (2 electron riêng) đối với cấu trúc $H-C\equiv C$ (1 electron riêng). Mặt khác nếu xem xét mật độ electron giữa 2 nguyên tử C2 và C3 (các electron liên kết) của $H-$

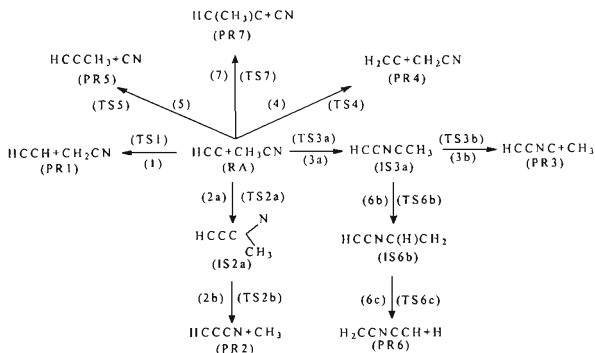
$\dot{C}=C:$ với liên kết bội 2,5 là thấp hơn cấu trúc $H-C\equiv C$ với liên kết bội 3. Cuối cùng, nếu so sánh về độ bền của hai cấu trúc này thì theo tính toán của chúng tôi mức độ chênh lệch năng lượng giữa hai cấu trúc khoảng 8,9 kJ/mol và giá trị này cũng hoàn toàn phù hợp với thực tế là trạng thái cơ bản của gốc etinyl ứng với cấu trúc $H-C\equiv C$.



Hình 1: Hai dạng cấu trúc electron và giá trị ELF tương ứng của gốc C_2H

3.2. Đường phản ứng

Có 7 đường phản ứng có thể xảy ra đối với hệ $C_2H + CH_3CN$:



Hình 2: Cơ chế của phản ứng giữa C_2H với CH_3CN

Đường phản ứng 1: Các chất ban đầu qua trạng thái chuyển tiếp TS1 để tạo thành sản phẩm PR1. Khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS1 ứng với sự chuyển H từ CH_3CN sang HCC là 1,685 Å. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 4,2 kJ/mol.

Đường phản ứng 2: Trong đường phản ứng này, hệ chất phản ứng trải qua hai trạng thái chuyển tiếp (TS2a, TS2b) và một sản phẩm trung gian (IS2a) để tạo ra sản phẩm PR2. Trạng thái chuyển tiếp TS2a được tạo thành do sự tấn công của nhóm HCC

vào nguyên tử C liên kết với N của CH_3CN , khoảng cách C-C ở đây là 2,303 Å. Hàng rào năng lượng của giai đoạn này bằng 3,6 kJ/mol. Sau khi vượt qua giai đoạn này, hệ chất tạo ra sản phẩm trung gian IS2a, từ đây chuyển qua trạng thái chuyển tiếp TS2b để tạo ra sản phẩm, khoảng cách C-C ở đây là 2,194 Å và năng lượng tương đối của TS2b là -83 kJ/mol.

Đường phản ứng 3: Giống với đường phản ứng 2, ở đường phản ứng này, các chất ban đầu qua trạng thái chuyển tiếp TS3a chuyển thành chất trung gian

IS3a. Trạng thái chuyển tiếp TS3a được tạo thành do sự tấn công của gốc HCC vào nguyên tử N của CH_3CN , khoảng cách C-N ở đây là 1,877 Å. Hàng rào năng lượng của giai đoạn này là 9,0 kJ/mol. Từ chất trung gian IS3a, hệ trải qua trạng thái chuyển tiếp TS3b chuyển thành sản phẩm PR3. Trạng thái chuyển tiếp TS3b được tạo thành do sự tách nhóm CH_3 ra khỏi IS3a, khoảng cách C-C ở đây là 2,267 Å. Năng lượng tương đối của TS3b là -14,0 kJ/mol.

Đường phản ứng 4: Giống với đường phản ứng 1 đây là phản ứng một giai đoạn, các chất ban đầu qua trạng thái chuyển tiếp TS4 chuyển thành sản phẩm PR4. Trạng thái chuyển tiếp TS4 được tạo thành do sự chuyển nguyên tử H của CH_3CN sang nguyên tử C2 trong HCC. Các khoảng cách C-H trong TS4 lần lượt là 1,315 và 1,375 Å. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 76,3 kJ/mol.

Đường phản ứng 5: Tương tự phản ứng 1 và 4, Phản ứng 5 cũng là phản ứng một giai đoạn. Ở đây, nhóm CN của CH_3CN được thay thế bằng nhóm HCC. Để tạo ra sản phẩm PR5 các chất phản ứng phải trải qua trạng thái chuyển tiếp TS5 ở đó có sự phân cắt liên kết C-C và hình thành nên liên kết C-C mới trong phân tử hydrocarbon không no. Các khoảng cách C-C trong trạng thái chuyển tiếp TS5 lần lượt là 1,792 và 1,786 Å. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 174,0 kJ/mol.

Đường phản ứng 6 Đây là đường phản ứng phức tạp nhất trong hệ chất phản ứng này, nó bao gồm ba giai đoạn. Giai đoạn 1, giống như giai đoạn 1 của đường phản ứng 3. Giai đoạn 2, chất trung gian IS3a qua trạng thái chuyển tiếp TS6b chuyển thành chất trung gian IS6c. Trạng thái chuyển tiếp TS6b được tạo thành do sự chuyển nguyên tử H của nhóm CH_3 sang nguyên tử C liên kề trong IS6a, các khoảng cách C-H ở đây lần lượt là 1,314 và 1,412 Å, góc CHC là $61,2^\circ$. Năng lượng tương đối của giai đoạn này là 45,0 kJ/mol. Ở giai đoạn 3, chất trung gian IS6c qua trạng thái chuyển tiếp TS6c thành sản phẩm PR6. Trạng thái chuyển tiếp TS6c được tạo thành do sự tách nguyên tử H của nhóm CH liên kề với N ra khỏi IS6c, khoảng cách C-H ở đây là 1,942 Å. Năng lượng tương đối của TS6c là 85,4 kJ/mol.

Đường phản ứng 7: Phản ứng 7 là phản ứng một giai đoạn, các chất ban đầu qua trạng thái chuyển tiếp TS7 chuyển thành sản phẩm PR7. Trạng thái chuyển tiếp TS7 được tạo thành do nguyên tử C2 trong HCC tấn công vào nguyên tử C của nhóm CH_3 trong CH_3CN đồng thời liên kết C-C của CH_3CN sẽ bị đứt ra. Các khoảng cách C-C trong TS7 lần lượt là 1,810 và 1,979 Å. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 306,2 kJ/mol.

Cấu trúc đã tối ưu hóa đối với các chất trung gian và trạng thái chuyển của các quá trình trên được đưa ra ở hình 3.

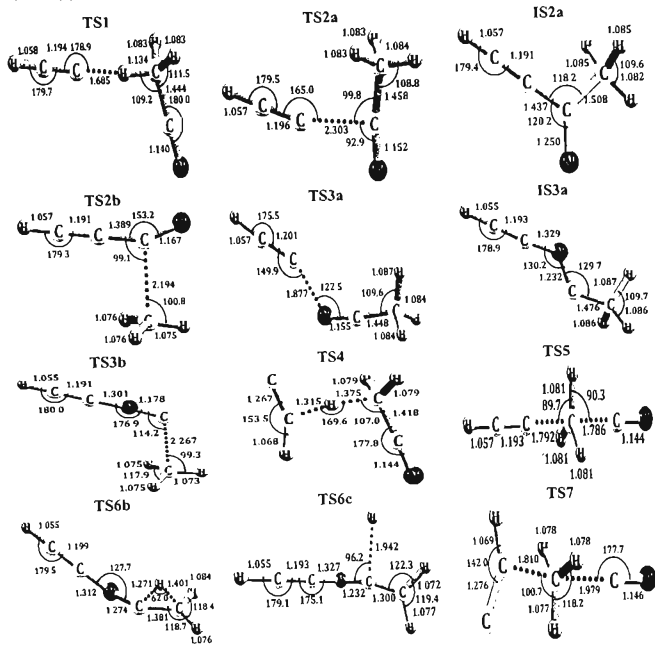
Các đường phản ứng mô tả ở trên được trình bày chi tiết trên bề mặt thế năng ở hình 4.

Trên quan điểm thuyết trạng thái chuyển tiếp của động hóa học, kết hợp với các số liệu thu được từ bề mặt thế năng cho thấy các phản ứng khó có khả năng xảy ra về mặt động học là phản ứng 4, 5, 6 và 7. Đặc biệt là đường phản ứng 7 hầu như không có khả năng xảy ra vì hàng rào năng lượng hoạt hóa quá cao (306,2 kJ/mol). Các phản ứng 1, 2 và 3 là những phản ứng có khả năng xảy ra hơn cả (hàng rào năng lượng và năng lượng tương đối của các trạng thái chuyển tiếp, sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng đều thấp). Một cách tương đối (xét trên bề mặt thế năng), thứ tự ưu tiên khả năng xảy ra phản ứng của C_2H với CH_3CN cho các sản phẩm khác nhau được thể hiện trong trật tự sau: Phản ứng 2 > phản ứng 1 > phản ứng 3 > phản ứng 4 > phản ứng 6 > phản ứng 5 > phản ứng 7.

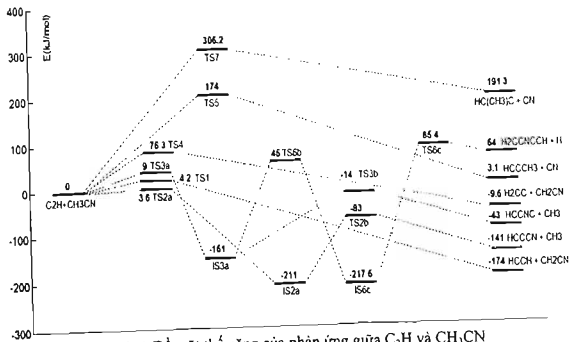
3.3. Entanpy, entropy và năng lượng tự do

Kết quả tính toán các tham số nhiệt động ở điều kiện chuẩn cho thấy biến thiên thế năng nhiệt - đẳng áp của các đường phản ứng 1, 2, 3, 4 đều có giá trị âm. Điều này chứng tỏ rằng các quá trình này đều có thể tự xảy ra. Trái lại, phản ứng 5, 6 và 7 có biến thiên thế năng đẳng áp-đẳng nhiệt dương nên các phản ứng này sẽ không có khả năng tự xảy ra về mặt nhiệt động lực học. Mặc khác hướng phản ứng 4 có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học nhưng lại khó xảy ra về mặt động học vì hàng rào năng lượng khá cao (76,3 kJ/mol). Như vậy, phản ứng giữa C_2H và CH_3CN sẽ có 3 hướng chủ yếu là hướng 1 tạo sản phẩm PR1 ($\text{HCCCH}+\text{CH}_3$), hướng 2 tạo sản phẩm PR2 ($\text{HCCCN}+\text{CH}_3$) và hướng 3 tạo ra sản phẩm

PR3 ($\text{HCCNC}+\text{CH}_3$). Các thông tin thực nghiệm được công bố gần đây nhất đã xác nhận việc tạo thành 2 sản phẩm PR1 và PR2 [13]. Cũng theo tài liệu này, biến thiên entanpy của phản ứng 1 và 2 lần lượt là -180,0 và -150,0 kJ/mol, nếu so sánh các giá trị thực nghiệm này với các giá trị biến thiên entanpy chúng tôi tính được là -172,4 và -137,9 kJ/mol sẽ thấy rằng các kết quả tính được là khá phù hợp với thực nghiệm. Tuy nhiên vẫn chưa có thông tin thực nghiệm nào [14] xác nhận việc có thể hình thành sản phẩm PR3 theo đường phản ứng 3 mặc dù kết quả tính được đã chứng tỏ có khả năng tạo thành sản phẩm này. Hy vọng rằng với kết quả thu được có thể giúp các nhà thực nghiệm tham khảo để có thể chứng minh sự tạo ra sản phẩm PR3 trong phản ứng $\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CN}$.



Hình 3: Cấu trúc chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp của $C_2H + CH_3CN$



Hình 4: Bề mặt thế năng của phản ứng giữa C_2H và CH_3CN

Một vấn đề khác cũng cần được quan tâm là so sánh khả năng phản ứng giữa C_2H với HCN và CH_3CN . Các kết quả tính toán lý thuyết của chúng tôi cho thấy phản ứng giữa C_2H với HCN và CH_3CN đều có thể tạo ra sản phẩm HCCH. Tuy nhiên, với hàng rào năng lượng tương ứng là là 43,0 kJ/mol [9] và 4,2 kJ/mol thì phản ứng giữa C_2H với CH_3CN thuận lợi hơn nhiều.

4. KẾT LUẬN

1. Đã thiết lập được bề mặt thế năng đầy đủ của phản ứng $C_2H + CH_3CN$, từ kết quả thu được cho thấy khả năng xảy ra của các đường phản ứng như sau: đường phản ứng 2 > đường phản ứng 1 > đường phản ứng 3 > đường phản ứng 4 > đường phản ứng 6 > đường phản ứng 5 > đường phản ứng 7. Trong đó, khả năng xảy ra đường phản ứng 1 tạo sản phẩm PR1 (HCCH + CH_2CN), đường phản ứng 2 tạo thành sản phẩm PR2 (HCCCN + CH_3) và đường phản ứng 3 tạo thành sản phẩm PR3 (HCCNC + CH_3) là thuận lợi hơn cả.

2. Các tham số cấu trúc cũng như các tham số nhiệt động cũng được tính toán và phân tích. Về cơ bản, các thông tin thu được từ các phép tính lý thuyết là phù hợp với thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Sumathi and M. T. Nguyen. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8013 (1998).
 2. Benny Ceusters, 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. Ceusters, Hue Minh Thi Nguyen, M. T. Nguyen, J. Peeters, and L. Vereecken. *Physical Chemistry-Chemical Physics*, **3**, 3070-3074 (2001).
5. Jozef Peeters, Benny Ceusters, 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, Anil 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. Trần Quốc Trị, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Văn Tân, Trần Thành Huế. *Tạp chí Hoá học*, **47(6A)**, 394-399 (2009).
10. Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Quốc Trị, Trần Văn Tân. *Tạp chí Hoá học*, đã gửi đăng 2009.
11. Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, Second edition, John Wiley & Sons, Ltd (2007).
12. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, Ray J. Hoobler, Stephen R. Leone. *Journal of Geophysical research*, **102(E12)**, 28,717- 28,723. (1997).
13. <http://cccdb.nist.gov/>

Liên hệ: Nguyễn Thị Minh Huệ

Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học,
 Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
 Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội.
 Email: huegau@yahoo.com.