

So sánh khả năng phản ứng của gốc propargyl (C_3H_3) với phân tử amoniac (NH_3) và gốc metyl (CH_3) trong pha khí

Comparison the reactive capability of propargyl radical (C_3H_3) to ammonia (NH_3) and methyl radical (CH_3) in the gas phase

*Phạm Văn Tiến**, *Nguyễn Ngọc Tuệ*

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 20-6-2016; chấp nhận đăng: 28-02-2017

Tóm tắt

Cơ chế phản ứng giữa propargyl với amoniac và metyl đã được nghiên cứu bằng phương pháp hàm mật độ (DFT) với việc sử dụng phương pháp B3LYP và bộ cơ sở 6-311++G(3df,2p). Kết quả tính toán chỉ ra rằng hệ phản ứng $C_3H_3 + NH_3$ có 2 hướng chính: tách nguyên tử H và cộng hợp, trong khi đó hệ phản ứng còn lại chỉ có phản ứng cộng hợp. Nếu hai đường phản ứng cộng của $C_3H_3 + NH_3$ có giá trị năng lượng khá cao thì hai hướng phản ứng cộng của $C_3H_3 + CH_3$ lại không có trạng thái chuyển tiếp ở đầu vào. Xét về mặt nhiệt động, tất cả các sản phẩm đều có thể được tạo ra ở điều kiện khảo sát, trong đó sản phẩm P_2 ($HCCCH_3 + NH_2$) của hệ thứ nhất và P_6 ($C_2H_2 + C_2H_4$) của hệ thứ hai dễ tạo ra nhất. Ngoài ra, kết quả tính năng lượng cũng chỉ ra rằng hệ phản ứng $C_3H_3 + CH_3$ dễ xảy ra hơn so với hệ $C_3H_3 + NH_3$.

Từ khóa: Cơ chế phản ứng, gốc propargyl, bộ cơ sở, amoniac, gốc metyl.

Abstract

The reaction mechanisms between propargyl radical and ammonia (NH_3) or methyl radical (CH_3) have been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional in conjunction with the 6-311++G(3df,2p) basis set. Our calculations show that the $C_3H_3 + NH_3$ reaction has two main entrance channels: H-abstraction and addition while other has only one type of entrance which is addition. If two additional reaction pathways of $C_3H_3 + NH_3$ have relative energies ($kcal.mol^{-1}$) are found to be fairly high, the two additional directions of $C_3H_3 + CH_3$ have no transition states at the beginning of entrance. In terms of thermodynamic side, all of products are possible to be produced at the investigated condition, in which the product P_2 ($HCCCH_3 + NH_2$) of the first system and P_6 ($C_2H_2 + C_2H_4$) of the second reaction are the most favorable. Besides, the analytical results of energies showed that the $C_3H_3 + CH_3$ reaction takes place more easily compared to the $C_3H_3 + NH_3$ system.

Keywords: Reaction mechanism, propargyl radical, basis sets, ammonia, methyl radical.

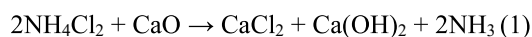
1. Mở đầu

Trong tự nhiên, gốc propargyl được hình thành trong quá trình đốt cháy các nhiên liệu, đặc biệt là các nhiên liệu chứa nhiều chất béo [1-5]. Bằng sự phân tích cho thấy, gốc propargyl (C_3H_3) và các hidrocarbon thơm đa vòng như benzen, naphthalen ... đều xuất hiện trong quá trình đốt cháy các nhiên liệu nói trên [6]. Tuy gốc C_3H_3 chỉ là một sản phẩm trung gian kém bền nhưng lại có vai trò quan trọng, quyết định cơ chế phản ứng và sản phẩm tạo thành trong các phản ứng hóa học [7].

Xét về mặt cấu tạo, C_3H_3 là một gốc tự do còn một electron độc thân nên có khả năng phản ứng cao, nó có thể phản ứng với nhiều gốc tự do và phân tử hay nguyên tử khác trong pha khí [8]. Việc so sánh khả năng phản ứng của gốc propargyl với phân tử

amoniac và gốc metyl sẽ giúp chúng ta hiểu rõ hơn về khả năng phản ứng của C_3H_3 với cấu trúc vỏ đóng (NH_3) và cấu trúc vỏ mở (CH_3). Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi sẽ đưa ra cơ chế phản ứng của cả hai hệ $C_3H_3 + NH_3$ và $C_3H_3 + CH_3$ để thấy rõ được khả năng phản ứng của hệ nào là tốt hơn.

Amoniacc được tìm thấy với lượng vết trong không khí, trên khắp các hệ thống năng lượng mặt trời, trên sao Diêm Vương, sao Hỏa, sao Mộc, sao Thổ, sao Thiên Vương và sao Hải Dương [9-11]. Amoniacc còn được sinh ra trong quá trình đốt cháy các nhiên liệu và quá trình cháy rừng cũng góp phần vào việc hình thành đáng kể lượng NH_3 trong không khí [12]. Trước chiến tranh thế giới thứ nhất, hầu hết amoniacc thu được từ việc chưng cất khô từ thực vật giàu đạm và chất thải động vật [13]. Ngoài ra, NH_3 còn được sản xuất từ việc chưng cất than đá, và phân hủy các muối amoni bằng kiềm như vôi tôi, sút; muối thường được sử dụng là amoni clorua [14]:



* Corresponding author: Tel.: (+84) 917.604.068
Email: tien.phamvan@hust.edu.vn

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Bề mặt thế năng hệ $C_3H_3 + NH_3$

Trên bề mặt thế năng của hệ $C_3H_3 + NH_3$, hệ chất tham gia phản ứng ban đầu kí hiệu là RA; các sản phẩm tạo thành được ký hiệu là P_x ($x = 1 \div 21$); các cấu trúc cực tiểu trung gian được ký hiệu là I_y ($y = 1 \div 21$) và các cấu trúc trạng thái chuyển tiếp được ký hiệu là Ta/b, với a, b là các cực tiểu, chất phản ứng hoặc sản phẩm phản ứng; ví dụ T1/4 là trạng thái chuyển tiếp giữa hai chất trung gian là I1 và I4; T0/P2 là trạng thái chuyển tiếp nối giữa chất phản ứng ban đầu và sản phẩm P_2 (hình 1).

Các đường phản ứng có hàng rào năng lượng cao sẽ được lược bỏ bớt, vì sự đóng góp của chúng vào sản phẩm phản ứng là không đáng kể. Vì vậy, trên hình 1 là bề mặt thế năng rút gọn sau khi đã lược bỏ bớt các đường phản ứng sinh ra các sản phẩm $P_1, P_4, P_5, P_7, P_8, P_9, P_{10}, P_{12}, P_{14}, P_{18}, P_{20}$ và P_{21} .

3.2. Phân tích các đường phản ứng của hệ $C_3H_3 + NH_3$

Từ bề mặt thế năng (PES) nhận thấy, giữa gốc C_3H_3 và NH_3 có thể xảy ra phản ứng theo hướng tách nguyên tử H của NH_3 hoặc theo hướng cộng hợp hai chất với nhau.

3.2.1. Phản ứng theo hướng cộng hợp

Có hai hướng cộng hợp giữa 2 chất phản ứng với nhau. Sự tấn công của NH_3 vào gốc C_3H_3 có thể xảy ra trên hai nguyên tử cacbon. Khi NH_3 tấn công vào nguyên tử cacbon trung tâm của C_3H_3 sẽ tạo ra sản phẩm trung gian I_5 ($H_2C=C(NH_3)-CH$) thông qua trạng thái chuyển tiếp T0/5 ứng với hàng rào năng lượng là 39,6 kcal/mol. Đây là quá trình thu nhiệt, với nhiệt lượng thu vào là 37,36 kcal/mol. Cấu trúc của T0/5 cho thấy khoảng cách C...N khá xa nhau, khoảng 1,8 Å, điều này hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của trạng thái chuyển tiếp. Từ I_5 , sản phẩm đồng phân trung gian I_8 ($H_2C=C(NH_2)-CH_2$) được tạo ra thông qua trạng thái chuyển tiếp T5/8 bằng sự dịch chuyển nguyên tử H từ nhóm NH_3 sang nhóm CH; quá trình này chỉ cần vượt qua hàng rào năng lượng 2,7 kcal/mol. So với I_5 thì I_8 khá bền vững vì có giá trị năng lượng tương quan nằm dưới chất phản ứng là 30,46 kcal/mol. I_8 sau khi được hình thành, có thể tham gia vào hai hướng phản ứng; hướng thứ nhất có sự tách nhóm NH_2 thông qua trạng thái chuyển tiếp T8/P3 (21,84 kcal/mol) để trở thành sản phẩm P3 ($H_2C=C=CH_2 + NH_2$) có năng lượng tương quan là 15,05 kcal/mol; hướng thứ hai tạo ra chất trung gian I_{12} ($H_3C-C(NH)=CH_2$, -31,7 kcal/mol) khi đi qua trạng thái chuyển tiếp T8/12 với hàng rào năng lượng là 51,39 kcal/mol. Từ I_{12} lại có hai hướng phản ứng khác nhau để hình thành các sản phẩm là P_{11} và P_{13} . Trong đó, hướng tạo ra sản phẩm P_{11} ($H_2CCNH +$

CH_3) là quá trình tách trực tiếp nhóm CH_3 mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp; hướng còn lại trải qua trạng thái chuyển tiếp ở vị trí 8,52 kcal/mol hình thành nên chất trung gian I_{13} ($H_3C-C(N)-CH_3$). Như vậy, đã có sự chuyển dịch nguyên tử H từ nhóm NH sang nhóm CH_2 khi hình thành I_{13} . Với cấu trúc của I_{13} có thể thấy rằng đây là chất trung gian bền vững nhất, điều này cũng được thể hiện ở mức năng lượng thấp nhất là -35,95 kcal/mol so với các chất trung gian khác. Từ I_{13} , sản phẩm P_{13} ($H_3CCN + CH_3$, -22,97 kcal/mol) được hình thành thông qua trạng thái chuyển tiếp T13/P13 ứng với mức năng lượng -10,22 kcal/mol so với chất ban đầu. Đây là sản phẩm bền vững nhất vì có năng lượng thấp nhất so với tất cả các sản phẩm còn lại. Tuy sản phẩm P_{11} có năng lượng cao hơn sản phẩm P_{13} , nhưng P_{11} lại là sản phẩm tạo ra trực tiếp từ I_{12} mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp nào, trong khi đó P_{13} lại phải trải qua nhiều trạng thái chuyển tiếp; do đó có thể nói P_{11} chính là sản phẩm cạnh tranh với P_{13} .

Mặt khác, khi NH_3 tấn công vào nguyên tử cacbon đầu mạch của C_3H_3 sẽ tạo ra sản phẩm trung gian I_1 ($H_2C=C-CH-NH_3$) thông qua hàng rào năng lượng 36,62 kcal/mol ứng với trạng thái chuyển tiếp T0/1. Đây cũng là quá trình thu nhiệt, với nhiệt lượng thu vào là 35,51 kcal/mol. So với I_5 thì I_1 dễ hình thành hơn vì chất phản ứng đi qua hàng rào năng lượng thấp hơn; điều này hoàn toàn hợp lí vì sự tấn công của NH_3 vào nguyên tử cacbon trung tâm khó hơn vào nguyên tử cacbon ở đầu mạch của C_3H_3 do không thuận lợi về mặt không gian. Từ I_1 , hai sản phẩm đồng phân I_3 và I_4 được hình thành theo 2 hướng khác nhau. Trong đó, sản phẩm trung gian I_3 ($H_3C-C=CH-NH_2$) được hình thành do quá trình chuyển dịch nguyên tử H từ nhóm NH_3 sang nhóm CH_2 . Quá trình này khá thuận lợi về mặt năng lượng do chỉ phải trải qua hàng rào năng lượng rất thấp là 1,57 kcal/mol. So với các chất trung gian khác thì I_3 kém bền hơn vì nguyên tử cacbon trung tâm của I_3 chưa được bão hòa hóa trị, còn một electron độc thân chưa tham gia liên kết, do đó khả năng hoạt hóa của I_3 là rất cao, trạng thái này ứng với mức năng lượng là -6,46 kcal/mol trên bề mặt thế năng. Để chuyển về các trạng thái bền vững hơn, I_3 có thể đi qua trạng thái chuyển tiếp T3/P2 (21,63 kcal/mol) tạo ra sản phẩm P_2 ($HCCCCH_3 + NH_2$) hoặc cũng có thể chuyển sang trạng thái trung gian đồng phân I_4 khi đi qua T3/4 ứng với mức năng lượng 34,34 kcal/mol. Ngoài ra, sản phẩm trung gian I_{16} ($H_3C-CH=CH-NH$, -31,45 kcal/mol) cũng được sinh ra từ I_3 thông qua trạng thái chuyển tiếp T3/16; đây là quá trình chuyển dịch nguyên tử H từ nhóm NH_2 sang nguyên tử C trung tâm; việc tách nguyên tử H thứ 2 của N là khá khó khăn, đó chính là nguyên nhân làm cho năng lượng của trạng thái chuyển tiếp rất cao 37,08 kcal/mol. Từ I_{16} tiếp tục hình thành 3 hướng phản ứng

khác nhau sinh ra các sản phẩm trung gian I_{17} ($H_2C-CH_2-CH=NH$), I_{18} ($H_3C-CH_2-C=NH$) và I_{19} ($H_3C-CH_2-CH=N$) ứng với các hàng rào năng lượng cần phải vượt qua là 43,86, 52,6 và 45,62 kcal/mol. Giữa I_{17} và I_{18} có sự chuyển đổi qua lại lẫn nhau thông qua trạng thái chuyển tiếp T17/18 (21,42 kcal/mol) ứng với sự dịch chuyển của nguyên tử H từ vị trí cacbon đầu mạch sang vị trí cacbon cuối mạch; khi đó có sự thay đổi góc liên kết $\angle NCC$ từ 123° ở I_{17} lên 137° ở I_{18} . Bên cạnh đó, liên kết C-C trong cấu trúc của I_{17} có thể bị đứt ra để hình thành sản phẩm P_{15} ($C_2H_4 + HCNH$) khi đi qua trạng thái chuyển tiếp T17/P15 (11,5 kcal/mol); nếu xét cho toàn bộ quá trình sinh ra P_{15} thì đây là quá trình thu nhiệt với lượng nhiệt thu vào là 3,38 kcal/mol. Từ bề mặt thế năng có thể thấy rằng sản phẩm P_{19} ($H_3C-CH_2-CN + H$) có thể được tạo ra theo 2 hướng khác nhau; hướng thứ nhất đi ra từ trạng thái trung gian I_{18} và hướng còn lại đi ra từ I_{19} . Trong đó, hướng thứ nhất phải trải qua trạng thái chuyển tiếp T18/P19 có năng lượng cao hơn trạng thái chuyển tiếp của hướng thứ hai T19/P19 là 1,54 kcal/mol. Như vậy, xét về mặt năng lượng thì sản phẩm P_{19} được tạo ra từ I_{19} dễ hơn từ I_{18} . Nếu xét toàn bộ quá trình tạo ra sản phẩm P_{19} thì đây là quá trình tỏa nhiệt, với lượng nhiệt tỏa ra là 11,81 kcal/mol. Ngoài việc tạo ra sản phẩm P_{19} như đã nói ở trên thì I_{18} còn tạo ra sản phẩm P_{17} ($C_2H_5 + CNH$) và I_{19} tạo ra sản phẩm P_{16} ($C_2H_5 + HCN$); nếu như P_{17} được tạo ra trực tiếp từ I_{18} mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp thì P_{16} lại được tạo ra từ I_{19} phải trải qua trạng thái chuyển tiếp T19/P16 có năng lượng là -6,46 kcal/mol. Bằng việc so sánh có thể thấy đây là 2 sản phẩm hoàn toàn có thể cạnh tranh với nhau. Trong đó, sản phẩm P_{16} bền hơn sản phẩm P_{17} và sự hình thành của cả 2 sản phẩm này đều là những quá trình tỏa nhiệt, với năng lượng tỏa ra tương ứng là 15,35 và 1,67 kcal/mol.

Ngoài việc sinh ra I_3 như đã phân tích ở trên thì I_1 cũng sinh ra I_4 khi đi qua trạng thái chuyển tiếp T1/4 có hàng rào năng lượng là 6,48 kcal/mol. Đây là quá trình chuyển nguyên tử H từ nhóm NH_3 sang nguyên tử cacbon trung tâm của I_1 ; vị trí chuyển tiếp ứng với khoảng cách của nguyên tử H so với N và C tương ứng là 1,19 và 1,67 Å; điều này hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của trạng thái chuyển tiếp. So với I_3 thì I_4 khó tạo ra hơn vì phải vượt qua hàng rào năng lượng cao hơn của I_3 khoảng 5,0 kcal/mol. Từ I_4 có thể sinh ra sản phẩm P_6 ($H_2CCHCHNH + H$) bằng 2 con đường khác nhau; trong đó đường thứ nhất là quá trình tách nguyên tử H từ nhóm NH_2 với năng lượng tách là 12,98 kcal/mol; đường thứ hai phải trải qua 2 giai đoạn khi đến với sản phẩm P_6 : giai đoạn thứ nhất có sự dịch chuyển của nguyên tử H từ nhóm NH_2 sang nhóm CH liền kề ứng với trạng thái chuyển tiếp T4/9 (19,54 kcal/mol) tạo ra sản phẩm trung gian I_9 ($H_2C=CH-CH_2-NH$, -11,33 kcal/mol), sau đó chính

nguyên tử H vừa dịch chuyển lại được tách ra khỏi I_9 ở trạng thái chuyển tiếp T9/P6 (18,71 kcal/mol) để tạo ra sản phẩm P_6 (9,75 kcal/mol). Như vậy, có thể thấy đường phản ứng tạo ra P_6 thuận lợi hơn cả là đường đi qua trạng thái chuyển tiếp T4/P6.

Qua phân tích ở trên cho thấy từ hai đường phản ứng cộng đầu vào đã cho ra rất nhiều sản phẩm khác nhau. Bề mặt thế năng cũng chỉ ra rằng đường phản ứng cộng đầu vào đi qua trạng thái chuyển tiếp T0/1 (36,62 kcal/mol) thuận lợi hơn đường phản ứng cộng đi qua trạng thái chuyển tiếp T0/5 (39,62 kcal/mol). Tuy nhiên, cả hai đường phản ứng cộng đều có năng lượng đầu vào rất cao, do đó những đường này có đóng góp không đáng kể cho việc tính động học của toàn bộ phản ứng trong hệ $C_3H_3 + NH_3$.

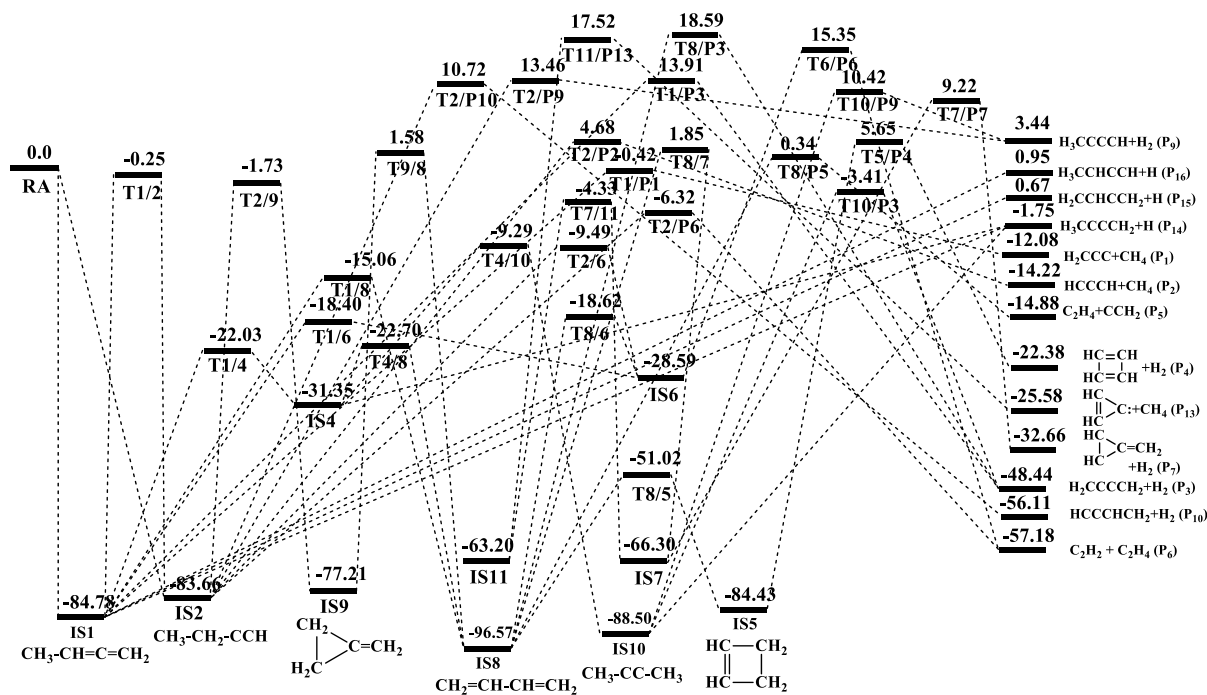
3.2.2. Phản ứng theo hướng tách.

Bề mặt thế năng (hình 1) chỉ ra rằng có 2 đường phản ứng tách nguyên tử H. Trong đó, đường phản ứng tách thứ nhất tạo ra sản phẩm P_2 thông qua duy nhất một trạng thái chuyển tiếp T0/P2 với hàng rào năng lượng là 23,94 kcal/mol. Mặc dù không tạo thành một phức chất trung gian ở giai đoạn đầu của quá trình tách nhưng khi đi qua trạng thái chuyển tiếp T0/P2 thì một phức chất trung gian (com1) đã được hình thành ứng với giá trị năng lượng 12,39 kcal/mol, ngay sau đó sản phẩm P_2 đã được hình thành mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp nào. Ở đường phản ứng này, cấu trúc của T0/P2 cho thấy khi phân tử NH_3 tiếp cận với gốc C_3H_3 thì một trong 3 nguyên tử H của NH_3 bị tách ra ở khoảng cách 1,374 Å để dần hình thành liên kết với nguyên tử C ở cuối mạch (nhóm CH_2) của gốc propargyl, ứng với khoảng cách là 1,256 Å. Trong trường hợp này, độ dài liên kết của N...H và C...H dài hơn so với thực tế liên kết N-H và C-H [21] tương ứng là 0,355 và 0,166 Å.

3.3. Bề mặt thế năng của hệ $C_3H_3 + CH_3$

Trên bề mặt thế năng của hệ C_3H_3 và CH_3 (Hình 2), hệ chất tham gia phản ứng ban đầu kí hiệu là RA; các sản phẩm tạo thành được kí hiệu là P_x (x từ 1 đến 16); có 12 cấu trúc cực tiểu trung gian được kí hiệu là IS_y (y từ 1 đến 12) và 33 cấu trúc trạng thái chuyển tiếp được kí hiệu là Tx/y , với x, y là các cực tiểu, sản phẩm và phức tương ứng.

Kết quả tính năng lượng dao động điểm không (ZPE) và năng lượng điểm đơn (HF) giúp ta xác định được các mức năng lượng tương quan của các cấu trúc so với mức năng lượng của hệ chất tham gia phản ứng ban đầu $C_3H_3+CH_3$ (RA) được qui ước bằng 0. Hình 3 là bề mặt thế năng rút gọn sau khi đã lược bỏ bớt các đường phản ứng có mức năng lượng cao. Vì vậy, một số trạng thái chuyển tiếp, trạng thái trung gian và sản phẩm không được thể hiện trên hình vẽ.



Hình 2. Bề mặt thế năng của hệ phản ứng giữa C₃H₃ với CH₃

3.4. Phân tích các đường phản ứng của hệ C₃H₃ + CH₃

Từ kết quả khảo sát ở trên, ta nhận thấy gốc CH₃ tấn công gốc C₃H₃ tại 2 vị trí C₁ và C₃ mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp nào. Điều này hoàn toàn phù hợp vì cả 2 chất đều còn một electron độc thân chưa tham gia liên kết, nên khi gặp nhau chúng dễ dàng kết hợp với nhau và hình thành các hợp chất trung gian IS1 (CH₃-CH=C=CH₂) và IS2 (CH₃-CH₂-CCH) tương ứng với nguyên tử C tham gia liên kết lai hóa sp² và sp³. Cả hai quá trình hình thành IS1 và IS2 đều tỏa nhiệt, với lượng nhiệt tỏa ra tương ứng là 84,78 và 83,66 kcal/mol. Gốc CH₃ không tấn công vào vị trí C₂ có thể là do sự án ngữ về không gian và sản phẩm trung gian nếu được hình thành sẽ làm cho C₁ không được bão hòa hóa trị.

Từ IS1, có nhiều con đường khác nhau hình thành các sản phẩm. Trong đó có 3 sản phẩm P14, P15 và P16 được hình thành trực tiếp từ IS1 mà không trải qua trạng thái chuyển tiếp nào. Sản phẩm P14 (H₃CCCCH₂ + H), P15 (H₂CCHCCH₂ + H) và P16 (H₃CCHCCH + H) thu được ứng với các quá trình tách nguyên tử H từ vị trí nhóm CH, CH₃ và CH₂ tương ứng của IS1. Vì cùng là quá trình tách nguyên tử H từ IS1 nên cả 3 sản phẩm nêu trên đều có các giá trị năng lượng xấp xỉ nhau, tương ứng với -1,75; 0,67 và 0,95 kcal/mol. Ngoài việc được tạo ra trực tiếp từ IS1 như trên, sản phẩm P14 còn được tạo ra một cách gián tiếp khi IS1 đi qua trạng thái T1/4 (-22,03 kcal/mol) để sinh ra IS4 (CH₃-CCH=CH₂). Từ trạng

thái trung gian này có thể tách nguyên tử H ở nhóm CH để trở thành sản phẩm P14 hoặc chuyển vị nguyên tử H từ nhóm CH sang nhóm CH₂ qua trạng thái chuyển tiếp T4/10 (-9,29 kcal/mol) để hình thành IS10 (CH₃-CC-CH₃), rồi sau đó tách nguyên tử H ở nhóm CH₃ sinh ra sản phẩm P14. Như vậy, sản phẩm P14 có thể được hình thành theo 3 con đường khác nhau, trong đó đường đi ra trực tiếp từ IS1 sẽ thuận lợi hơn đường đi qua T1/4, và đường đi qua T4/10 kém thuận lợi hơn so với 2 đường còn lại.

Ngoài 3 sản phẩm nêu trên, 2 sản phẩm khác là P1 và P3 cũng được sinh ra từ IS1 khi chất phản ứng chỉ phải trải qua một hàng rào năng lượng tương ứng là T1/P1 và T1/P3. Trong đó, T1/P1 ứng với quá trình chuyển vị nguyên tử H từ nhóm CH sang nhóm CH₃, đồng thời cắt đứt liên kết giữa hai nguyên tử cacbon của 2 nhóm trên để tạo ra khí metan (CH₄) trong sản phẩm của P1. T1/P3 ứng với quá trình tách 2 nguyên tử H từ vị trí nhóm CH và CH₃ để trở thành phân tử 1,2,3-butatriene và H₂ trong sản phẩm của P3; quá trình này cũng làm thay đổi góc liên kết ∠CCC từ 125° trong IS1 thành 180° trong phân tử sản phẩm (H₂CCCCH₂). Cả 2 con đường hình thành sản phẩm P1 và P3 từ chất phản ứng (RA) đều là những quá trình tỏa nhiệt; nếu như quá trình tạo ra sản phẩm P1 tỏa ra một lượng nhiệt là 12,08 kcal/mol thì khi tạo ra P3 lượng nhiệt tỏa ra lớn hơn ở P1 là 36,36 kcal/mol. Ngoài ra, sản phẩm P1 cũng được sinh ra từ IS1 nhưng phải trải qua 3 giai đoạn chuyển tiếp khác nhau là T1/4, T4/10 và T10/p3. Trong đó, T1/4 ứng với quá trình chuyển vị nguyên tử H từ nhóm CH

sang nguyên tử C độc thân với khoảng cách tương ứng là 1,476 và 1,196 Å. Sản phẩm trung gian IS4 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CCH}=\text{CH}_2$) được hình thành ngay sau đó ứng với mức năng lượng tương quan thấp hơn chất phản ứng là 31,35 kcal/mol. T4/10 (-9,29 kcal/mol) là trạng thái chuyển tiếp giữa IS4 và IS10 ứng với quá trình chuyển vị của nguyên tử H từ nhóm CH sang nhóm CH_2 hình thành IS10 (H_3CCCCH_3) ở vị trí -88,5 kcal/mol. T10/P3 có vị trí cao nhất so với 2 trạng thái chuyển tiếp nói trên; tuy nhiên vẫn ở vị trí thấp hơn so với chất phản ứng 3,41 kcal/mol; trạng thái này cho biết hai nguyên tử H đang bị đứt ra đều ở khoảng cách là 1,602 Å và tiến lại gần nhau ở khoảng cách 0,945 Å. Như vậy, trong hai con đường hình thành sản phẩm P₃, mặc dù phải trải qua 3 trạng thái chuyển tiếp như trên nhưng đường thứ hai khi đi qua IS4 và IS10 thuận lợi hơn rất nhiều về mặt năng lượng so với đường thứ nhất chỉ đi qua trạng thái chuyển tiếp T1/P3.

Ngoài ra, từ IS1 có thể hình thành 2 sản phẩm trung gian khác là IS6 và IS8 thông qua hai trạng thái chuyển tiếp tương ứng là T1/6 và T1/8. Nếu như ở T1/6 cho biết có sự dịch chuyển của nguyên tử H từ vị trí nhóm CH_2 sang nguyên tử C độc thân bên cạnh để tạo ra IS6 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHCHCH}$) thì T1/8 lại cho biết nguyên tử H được dịch chuyển từ vị trí nhóm CH_3 đầu mạch vào vị trí nguyên tử C độc thân để tạo thành phân tử 1,3-butadien ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Do sự dịch chuyển xa hơn mà T1/8 có mức năng lượng cao hơn so với T1/6 (-18,4 kcal/mol) khoảng 3 kcal/mol. Tuy nhiên, cấu trúc của IS6 được tạo ra không cân đối, nhóm điểm đối xứng là C_1 , các nguyên tử tham gia liên kết chưa được bão hòa hóa trị; trong khi đó nhóm điểm đối xứng của IS8 là C_{2h} . Do đó, IS8 (-96,57 kcal/mol) bền hơn rất nhiều so với IS6 (-28,59 kcal/mol). Ngoài ra, IS8 cũng là trạng thái trung gian bền vững nhất so với tất cả các IS khác trên bề mặt thế năng.

Ngoài ra, giữa IS1 và IS2 cũng có mối quan hệ với nhau thông qua trạng thái chuyển tiếp T1/2 ở vị trí 0,25 kcal/mol bên dưới chất phản ứng. Ở vị trí này, nguyên tử H của nhóm CH_2 trong IS1 đang đứt ra ở khoảng cách 1,275 Å và dịch chuyển sang vị trí nhóm CH ở khoảng cách 1,399 Å và được rút ngắn xuống còn 1,093 Å trong IS2. Khi đó góc liên kết $\angle\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ được bẻ cong đến vị trí 72,47° để thuận tiện cho việc dịch chuyển nói trên.

Từ IS6, sản phẩm P₆ ($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$) được hình thành thông qua trạng thái chuyển tiếp T6/P6 ứng với quá trình dịch chuyển nguyên tử H từ nhóm CH_3 sang nhóm CH bên cạnh, đồng thời cắt đứt liên kết giữa 2 nguyên tử cacbon này hình thành ra 2 khí axetilen và etilen trong sản phẩm của P₆. Vì xảy ra cả 2 giai đoạn (chuyển vị H và cắt đứt liên kết C-C) nên năng lượng cần tiêu tốn cho quá trình này tương đối cao, 15,35

kcal/mol là năng lượng tương đối của T6/P6. Tuy nhiên, cả 2 khí nói trên đều bền vững về mặt nhiệt động nên sản phẩm P₆ (-57,18 kcal/mol) thu được có năng lượng thấp nhất trong tất cả các sản phẩm sinh ra của hệ phản ứng.

Từ IS8, có nhiều đường phản ứng sinh ra các sản phẩm khác nhau. Trong đó, sản phẩm P₄ được sinh ra khi IS8 phải trải qua 2 giai đoạn chuyển tiếp là T8/5 và T5/P4. Giai đoạn thứ nhất đi qua T8/5 ứng với quá trình đóng vòng mạch cacbon, lúc này toàn mạch cacbon được bẻ cong để 2 nguyên tử C ở đầu mạch và cuối mạch tiến lại gần nhau ở khoảng cách 2,133 Å; khoảng cách này được rút ngắn xuống còn 1,57 Å trong cấu trúc của IS5, phù hợp với liên kết đơn giữa 2 nguyên tử cacbon và làm cho 2 nguyên tử cacbon này thay đổi trạng thái lai hóa từ sp^2 trong cấu trúc của IS8 sang sp^3 trong cấu trúc của IS5. So với cấu trúc của IS8 thì cấu trúc của IS5 có phần kém bền vững hơn do mất tính chất đối xứng, do vậy năng lượng tương đối của nó bị đẩy cao hơn so với IS8 khoảng 10 kcal/mol. Giai đoạn thứ hai là giai đoạn tách đồng thời 2 nguyên tử H ở 2 nhóm CH_2 cạnh nhau ứng với khoảng cách tách trong T5/P4 đều là 1,617 Å, sau khi được tách ra chúng kết hợp với nhau để tạo thành phân tử H_2 , phần còn lại tạo thành phân tử mạch vòng đối xứng, cyclo-1,3-butadien, trong sản phẩm của P₄. Toàn bộ quá trình tạo thành sản phẩm P₄ từ chất phản ứng ban đầu đã tỏa ra một lượng nhiệt là 22,38 kcal/mol.

Không phải trải qua nhiều giai đoạn chuyển tiếp như P₄, sản phẩm P₅ được sinh ra khi IS8 chỉ đi qua một giai đoạn chuyển tiếp duy nhất T8/P5 ở vị trí 0,34 kcal/mol. Đó là quá trình chuyển vị của nguyên tử H từ vị trí nhóm CH sang nhóm CH bên cạnh, đồng thời cắt đứt liên kết giữa 2 nguyên tử C này tạo ra sản phẩm bền C_2H_4 và phần còn lại CCH_2 trong P₅. Tuy sản phẩm P₅ dễ tạo ra hơn so với sản phẩm P₄ do hàng rào năng lượng thấp hơn, nhưng P₅ lại kém bền hơn P₄ do CCH_2 còn một cặp electron chưa tham gia liên kết, điều đó dẫn đến năng lượng của P₅ cao hơn P₄ khoảng 7 kcal/mol. Ngoài ra giữa IS8 và IS6 còn có mối quan hệ với nhau thông qua trạng thái chuyển tiếp T8/6 ứng với quá trình chuyển dịch của một nguyên tử H từ nhóm CH_2 ở đầu mạch sang nhóm CH_2 ở cuối mạch. Giai đoạn này đòi hỏi một lượng năng lượng cao hơn trạng thái chuyển tiếp T8/5 khoảng 33 kcal/mol.

Từ IS2, có nhiều đường khác nhau sinh ra các sản phẩm P₂, P₆, P₉ và P₁₀. Trong đó, sản phẩm P₂ ($\text{HCCCH} + \text{CH}_4$, -14,22 kcal/mol) được sinh ra khi IS2 vượt qua hàng rào năng lượng T2/P2 có chiều cao nằm trên chất phản ứng ban đầu là 4,68 kcal/mol; đây là quá trình chuyển dịch nguyên tử H từ nhóm CH_2 sang nhóm CH_3 , đồng thời cắt đứt liên kết giữa 2 nguyên tử C này và sinh ra khí metan trong sản phẩm

của P₂. Như vậy, có thể thấy P₁ và P₂ là 2 sản phẩm đồng phân của nhau nên có tính cạnh tranh nhau; tuy nhiên sản phẩm P₁ dễ hình thành hơn P₂ do hàng rào năng lượng thấp hơn. Sản phẩm P₆ ngoài việc hình thành từ IS1 như đã phân tích ở trên thì còn được hình thành từ IS2 thông qua trạng thái chuyển tiếp T2/P6 (-6,32 kcal/mol). Đây cũng là trạng thái chuyển tiếp kết nối từ trạng thái trung gian ra sản phẩm mà có mức năng lượng thấp nhất. Hơn nữa, P₆ cũng là sản phẩm bền vững nhất về mặt nhiệt động, do vậy đường phản ứng đi qua IS2 tạo ra sản phẩm P₆ là đường thuận lợi nhất về mặt năng lượng so với tất cả các đường còn lại của bề mặt thế năng. Sản phẩm P₉ cũng được tạo ra từ IS2, khi đó 2 nguyên tử H ở cùng vị trí của nhóm CH₂ được tách ra và kết hợp với nhau tạo thành phân tử H₂; quá trình này làm thay đổi góc liên kết ∠HCH từ 106,14° trong IS2 xuống còn 20,36° khi 2 nguyên tử H đang đứt ra ở trạng thái T2/P9 (13,46 kcal/mol), đồng thời khoảng cách giữa 2 nguyên tử H đã được thu hẹp từ 1,748 Å xuống còn 0,816 Å khi 2 H tiến lại gần nhau, điều này hoàn toàn phù hợp với cấu trúc của một trạng thái chuyển tiếp. Qua phân tích cho thấy sản phẩm P₉ được tạo ra thông qua 2 đường khác nhau, đường thứ nhất đi qua IS1, đường còn lại đi qua IS2; xét về mặt năng lượng đường thứ nhất dù đi qua nhiều trạng thái khác nhau nhưng lại thuận lợi hơn đường thứ hai. Cuối cùng sản phẩm P₁₀ cũng được sinh ra từ IS2 khi đi qua trạng thái chuyển tiếp duy nhất T2/P10 ứng với vị trí 10,72 kcal/mol của quá trình tách 2 nguyên tử H ở nhóm CH₃ và CH₂ bên cạnh, cấu trúc của T2/P10 cho thấy 2 nguyên tử này đang đứt ra ở các khoảng cách tương ứng là 1,165 và 2,394 Å; và tiến lại gần nhau ở khoảng cách 1,438 Å trước khi tạo ra khí hydro trong sản phẩm của P₁₀ (HCCCHCH₂ + H₂), đây cũng là sản phẩm khá bền về mặt nhiệt động và quá trình tạo ra P₁₀ là quá trình tỏa nhiệt, với lượng nhiệt sinh ra khoảng 56 kcal/mol. Ngoài những sản phẩm đã phân tích ở trên, còn có một số sản phẩm khác như P₁₁, P₁₂ và P₁₃ cũng xuất hiện trong hệ phản ứng; tuy nhiên do chất phản ứng phải vượt qua các hàng rào năng lượng khá cao khi hình thành ra các sản phẩm này, nên có thể bỏ qua khi xem xét các sản phẩm của hệ.

Như vậy, với hệ phản ứng giữa gốc C₃H₃ và gốc CH₃ ta thu được 16 sản phẩm. Từ bề mặt thế năng ta nhận thấy, hầu hết các quá trình hình thành sản phẩm đều tỏa nhiệt. Trong đó, sản phẩm P₆ có năng lượng tương quan bé nhất, sản phẩm ưu tiên nhất. Bên cạnh đó các sản phẩm cắt đứt trực tiếp liên kết thường có năng lượng cao do liên kết C-C bền vững.

3.5. So sánh khả năng phản ứng của C₃H₃ với NH₃ và CH₃

Qua việc phân tích khả năng phản ứng của C₃H₃ với NH₃ và CH₃ như trên cho thấy, khả năng phản

ứng của CH₃ với C₃H₃ tốt hơn khả năng phản ứng của NH₃ với C₃H₃. Điều này được thể hiện bằng những hàng rào năng lượng đầu vào khi NH₃ hoặc CH₃ tấn công vào gốc C₃H₃. Cụ thể, trên bề mặt thế năng của hệ C₃H₃ + NH₃, hai hàng rào năng lượng đầu vào thông qua T0/1 và T0/5 có giá trị năng lượng rất cao, tương ứng là 36,62 và 39,62 kcal/mol. Trong khi đó, bề mặt thế năng của hệ C₃H₃ + CH₃ lại cho biết khi CH₃ tấn công vào gốc C₃H₃ lại không phải vượt qua hàng rào năng lượng đầu vào nào cả, các chất trung gian IS1 và IS2 được tạo ra một cách nhanh chóng ngay sau khi hai chất phản ứng va chạm vào nhau. Điều này hoàn toàn phù hợp vì NH₃ là một cấu trúc vô đóng, nên phản ứng giữa nó với C₃H₃ rất khó xảy ra; trong khi đó CH₃ lại là một cấu trúc vô mở, còn một electron độc thân, nên khi 2 gốc hydrocacbon tiến lại gần nhau thì dễ dàng xảy ra phản ứng. Mặt khác, nếu so sánh các đường phản ứng ở hai bề mặt thế năng với nhau thì hầu hết các đường phản ứng trên bề mặt thế năng thứ hai đều có năng lượng thấp hơn các đường phản ứng trên bề mặt thế năng thứ nhất. Các quá trình tạo ra các sản phẩm của hệ C₃H₃ + NH₃ phần lớn là những quá trình thu nhiệt, trong khi đó các quá trình tạo ra các sản phẩm của hệ C₃H₃ + CH₃ lại là những quá trình tỏa nhiệt. Các sản phẩm trung gian của hệ thứ nhất kém bền hơn các sản phẩm trung gian của hệ thứ hai, điều này được thể hiện qua giá trị năng lượng tương đối trên bề mặt thế năng; trong khi năng lượng của các chất trung gian trong hệ thứ nhất dao động xung quanh ngưỡng -40 kcal/mol thì năng lượng của các chất trung gian trong hệ thứ hai dao động xung quanh giá trị -80 kcal/mol. Sản phẩm bền nhất trong hệ đầu tiên là P₁₃ (H₃CCN + CH₃) ứng với mức năng lượng -22,97 kcal/mol; trong khi đó sản phẩm bền nhất trong hệ thứ hai là P₆ (C₂H₂ + C₂H₄) ứng với mức năng lượng -57,18 kcal/mol. Sở dĩ P₆ bền hơn P₁₃ là do các khí trong P₆ đều là những khí bền vững về mặt nhiệt động và là những sản phẩm trung hòa điện tích, còn P₁₃ còn chứa gốc tự do CH₃ nên kém bền ở điều kiện thường.

4. Kết luận

Bằng việc sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) chúng tôi đã xây dựng được hệ thống cấu trúc các chất phản ứng, các chất trung gian, các chất ở trạng thái chuyển tiếp và toàn bộ sản phẩm của cả 2 hệ phản ứng C₃H₃ + NH₃ và C₃H₃ + CH₃. Trên cơ sở tính năng lượng tương đối của các chất so với chất phản ứng, chúng tôi đã xây dựng được hai bề mặt thế năng thể hiện các đường phản ứng liên quan đến 2 hệ trên. Việc phân tích các đường phản ứng trên bề mặt thế năng thứ nhất cho thấy quá trình tách nguyên tử H từ nhóm NH₃ sang gốc C₃H₃ là quá trình thuận lợi nhất về mặt năng lượng, tuy nhiên hàng rào năng lượng mà chất phản ứng ban đầu phải vượt qua còn khá cao, tương ứng là 23,94 và 26,14 kcal/mol. Quá

trình cộng hợp NH_3 vào gốc propargyl có năng lượng đầu vào rất cao nên không thể xảy ra ở điều kiện bình thường. Đối với hệ thứ hai phản ứng xảy ra dễ dàng hơn do đây là hai gốc tự do nên việc kết hợp với nhau không phải trải qua hàng rào năng lượng đầu vào. Nhiều sản phẩm của hệ phản ứng này được tạo ra dễ dàng do các hàng rào năng lượng mà chúng phải trải qua có năng lượng rất thấp. Trong đó, đường phản ứng tạo ra sản phẩm P_6 thuận lợi nhất về mặt năng lượng. Quá trình so sánh khả năng phản ứng của hai hệ nói trên cho thấy các đường phản ứng trong hệ thứ hai dễ dàng xảy ra hơn so với các đường phản ứng của hệ thứ nhất. Như vậy, có thể kết luận được rằng khả năng phản ứng của gốc propargyl đối với chất có cấu hình vỏ đóng khó xảy ra hơn so với chất có cấu hình vỏ mở.

Lời cảm ơn: Trân trọng cảm ơn Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã tài trợ cho công trình này thông qua đề tài có mã số T2016-PC-154.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Ken R D, Wu C H, Yong J N, Pamidimukkala K M & Singh H J, Energy and Fuels, 2, 454 (1988).
- [2]. Ken R D, Singh H J & Wu C H, Int J. Chem Kinet, 20, 731 (1988).
- [3]. Nguyen T. L., Mebel A. M, Kaiser R. I., "A Theoretical Investigation of the Triplet Carbon Atom $\text{C}(3\text{P})$ Vinyl Radical $\text{C}_2\text{H}_3(2\text{A}')$ ", Reaction and Thermochemistry of C_3H_n ($n=1-4$) Species", J. Phys. Chem. A, 105, (2001) 3284-3299.
- [4]. Nguyen T. L., Mebel A.M., Lin S.H., Kaiser R.I., "Product Branching Ratios of the $\text{C}(3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_3(2\text{A}')$ and $\text{CH}(2\text{I}) + \text{C}_2\text{H}_2(1\Sigma\text{g}^+)$ Reactions and Photodissociation of $\text{H}_2\text{CCCH}(2\text{B}1)$ at 193 and 242 nm: An Ab Initio/RRKM Study", J. Phys. Chem. A, 105, (2001) 11549–11559.
- [5]. Parsons A. F., An introduction to free radical chemistry, Blackwell science Ltd (2000).
- [6]. Steven E. Wheeler, Kenneth A. Robertson, Wesley D. Allen, and Henry F. Schaefer, Thermochemistry of Key Soot Formation Intermediates: C_3H_3 Isomers, Center for Computational Chemistry University of Georgia, Athens, GA 30602 (2007).
- [7]. Phạm Văn Tiến, Lê Kim Long, Nguyễn Thị Minh Huệ, Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa gốc propargyl với gốc hydroxyl bằng phương pháp phiếm hàm mật độ, Tạp chí Hóa học, 51(3), (2014) 305-311.
- [8]. Vadim D. Knyazev, Irene R. Slagle. Kinetics of the Reactions of Allyl and Propargyl Radicals with CH_3 . J. Phys. Chem. A, 105, (2001) 3196-3204.
- [9]. Tisdale, Samuel L.; Nelson, Werner L.; Beaton, James D. Soil fertility and fertilizers, New York: Macmillan, (1985) 161–168.
- [10]. Benini, Stefano, Wojciech R. Rypniewski, Keith S. Wilson, Silvia Miletti, Stefano Ciurli, and Stefano Mangani. A new proposal for urease mechanism based on the crystal structures of the native and inhibited enzyme from *Bacillus pasteurii*: why urea hydrolysis costs two nickels. Structure 7: (1999), 205-216.
- [11]. Christianson, C.B., et al. Microsite Reactions of Urea-nBTPT Fertilizer on the Soil Surface. Soil Biology and Biochemistry. (1993) 1107-1117.
- [12]. (24). Torello W.A. and Wehner D.J.. Urease Activity in a Kentucky Bluegrass Turf. Agronomy Journal, (1983) 654-656.
- [13]. Nobel Prize in Chemistry (1918) – Haber-Bosch process". (2009).
- [14]. "Chemistry of the Group 2 Elements – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra". BBC.co.uk. (2009).
- [15]. Anna L. Garden†‡ and Egill Skúlason*‡, The Mechanism of Industrial Ammonia Synthesis Revisited: Calculations of the Role of the Associative Mechanism. J. Phys. Chem. C, 119 (47), (2015) 26554–26559.
- [16]. "ISO detects a new molecule in interstellar space". Science & Technology. European Space Agency. (2013).
- [17]. Hall, G. E.; Vanden Bout, D.; Sears, Trevor J. "Photodissociation of acetone at 193 nm: Rotational- and vibrational-state distributions of methyl fragments by diode laser absorption/gain spectroscopy". The Journal of Chemical Physics. (1991).
- [18]. "Trace Gases: Current Observations, Trends, and Budgets". Climate Change, IPCC Third Assessment Report. IPCC/United Nations Environment Programme (2001).
- [19]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel,..., J. A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2009).
- [20]. Frank Jensen. Introduction to Computational Chemistry; Second edition; John Wiley & Sons, Ltd (2007).
- [21]. Pedley, J.B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamic Research Center, Texas A & M University, College Station, TX, (2015).