

## Nghiên cứu cơ chế hình thành các sản phẩm khác nhau của phản ứng giữa gốc propargyl với gốc methyl

Study the Mechanism of Formation of Different Products of the Reaction between Propargyl and Methyl Radicals

**Phạm Văn Tiến**

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam  
Email: tien.phamvan@hust.edu.vn

### Tóm tắt

Cơ chế của phản ứng giữa gốc propargyl ( $C_3H_3$ ) và gốc methyl ( $CH_3$ ) đã được nghiên cứu bằng phương pháp hóa học lượng tử bằng việc sử dụng phiếm hàm M06-2X cùng với bộ cơ sở aug-cc-pVTZ. Bề mặt thế năng (PES) của hệ  $C_3H_3 + CH_3$  đã được thiết lập. Kết quả tính toán chỉ ra rằng phản ứng  $C_3H_3 + CH_3$  có hai hướng đầu vào tạo thành hai chất trung gian ổn định: buta-1,2-diene và but-1-yne, là sản phẩm trung gian chính của hệ phản ứng. Từ hai trạng thái trung gian này có thể tạo thành 19 sản phẩm lưỡng phân tử khác nhau. Trong đó,  $C_2H_2 + C_2H_4$  là sản phẩm thuận lợi nhất về mặt nhiệt động học.

Từ khóa: Cơ chế phản ứng, gốc propargyl, gốc methyl, M06-2X, PES.

### Abstract

The mechanism of the reaction between propargyl radical ( $C_3H_3$ ) and methyl radical ( $CH_3$ ) has been studied by the quantum chemical method using the M06-2X functional in conjunction with the aug-cc-pVTZ basis set. The potential energy surface (PES) for the  $C_3H_3 + CH_3$  system has been established. The calculated results indicate that the  $C_3H_3 + CH_3$  reaction has two main entrance channels leading to two stabilized intermediates, buta-1,2-diene and but-1-yne, which become the major intermediate products of the reaction system. From these two intermediate states, 19 different bimolecular products can be formed. For which,  $C_2H_2 + C_2H_4$  is the most thermodynamically favorable product.

Keywords: Reaction mechanism, propargyl radical, methyl radical, M06-2X, PES.

### 1. Mở đầu

Gốc propargyl ( $C_3H_3$ ) được xác định có liên quan đến quá trình đốt cháy cũng như nhiệt phân [1-5]. Nó được tạo ra khi các phân tử hữu cơ bị phân cắt thành các phân tử nhỏ do quá trình oxy hóa hoặc nhiệt độ [6,7]. Ngoài ra, gốc  $C_3H_3$  có thể được tạo ra bởi phản ứng của ketenyl hoặc methylene với acetylene hoặc do quá trình phân tách nguyên tử H của propyne hoặc aliene [8-10]. Các gốc propargyl cũng được tạo ra bằng cách quang phân của  $C_3H_3Cl$  và  $C_3H_3Br$  ở bước sóng 193 nm khi sử dụng kỹ thuật quang phổ động học hồng ngoại [11]. Propargyl được cho là có sẵn trong ngọn lửa với số lượng dồi dào vì nó rất bền trong quá trình nhiệt phân [12] và phản ứng của nó với phân tử oxygen diễn ra rất chậm, hằng số tốc độ vào khoảng  $3.95 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [13].

Xét về mặt cấu trúc, gốc propargyl tồn tại dưới dạng cộng hưởng của hai cấu trúc như axetylenic ( $CH_2 - C \equiv CH$ ) và allenic ( $CH_2 = C = CH$ ). Mỗi cấu trúc có một orbital chứa một electron độc thân trên nguyên tử cacbon nằm ở nhóm  $CH_2$  hoặc  $CH$ , trong

khi các orbital còn lại được điền đầy đủ và có hai liên kết  $\pi$  yếu trên mỗi cấu trúc. Do đó, khả năng phản ứng của gốc propargyl được cho là rất cao, điều này được chứng minh bằng một số phản ứng của  $C_3H_3$  với HCHO [14] và OH [15]. Trong gốc propargyl, có hai vị trí phản ứng chính: nguyên tử C chứa các electron chưa ghép đôi và liên kết  $\pi$ ; do đó các tác nhân có thể dễ dàng tấn công vào hai trung tâm phản ứng này. Kết quả tính toán lý thuyết và thực nghiệm đều cho thấy cấu trúc thứ nhất hoạt động mạnh hơn và chiếm ưu thế (65%) trong pha khí [16].

Trong khi đó, gốc methyl ( $CH_3$ ) được sinh ra chủ yếu trong ngành công nghiệp dầu mỏ. Nó vừa là chất oxy hóa, vừa là chất khử mạnh và là một chất ăn mòn kim loại:  $M + nCH_3 \rightarrow M(CH_3)_n$ . Nó có thể được tạo ra bằng việc phân ly quang học của hơi axeton ở bước sóng 193 nm,  $C_3H_6O \rightarrow CO + 2CH_3$ . Nó cũng có thể được tạo ra bằng việc dùng tia cực tím phân tách quang học đối với hợp chất halomethanes,  $CH_3X \rightarrow X + CH_3$ . Ngoài ra, gốc methyl cũng được sinh ra bởi phản ứng giữa  $CH_4$  với gốc OH,  $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$ . Xét về mặt cấu

tạo, gốc methyl còn một electron tự do khu trú trên nguyên tử carbon nên dễ dàng tham gia vào các phản ứng hóa học để tạo thành liên kết cộng hóa trị.

Từ những đặc điểm nổi trội về cấu tạo và tính chất của  $C_3H_3$  và  $CH_3$ , có thể thấy việc nghiên cứu cơ chế phản ứng giữa chúng bằng phương pháp hóa học lượng tử sẽ làm sáng tỏ khả năng phản ứng của các gốc tự do với nhau xảy ra trong pha khí.

## 2. Phương pháp tính

Cấu trúc hình học của các chất phản ứng, các chất trung gian (IS), trạng thái chuyển tiếp (TS) và các sản phẩm (PR) của hệ phản ứng  $C_3H_3 + CH_3$  đã được tối ưu hóa bằng việc sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ ở mức M06-2X/aug-cc-pVTZ [14]. Năng lượng điểm đơn của tất cả các chất nêu trên được tính ở mức rất cao CCSD(T)/CBS. Năng lượng tương quan giữa các chất TS, IS và PR so với các chất phản ứng được hiệu chỉnh bằng việc cộng thêm năng lượng dao động điểm không. Các giai đoạn không có trạng thái chuyển tiếp được kiểm tra bằng thủ tục tính đường cong thế năng ở cùng mức lý thuyết dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng thái cân bằng tới trạng thái không liên kết với bước nhảy 0,1 Å. Các cấu trúc đã tối ưu hóa được tiến hành phân tích tần số dao động để tìm ra sự phù hợp của cấu trúc; trong đó TS có một tần số âm, còn IS và PR có các tần số đều dương. Từ các kết quả tính toán sẽ xác định cấu trúc, năng lượng, các thông số nhiệt động và thiết lập bề mặt thế năng của phản ứng giữa  $C_3H_3$  với

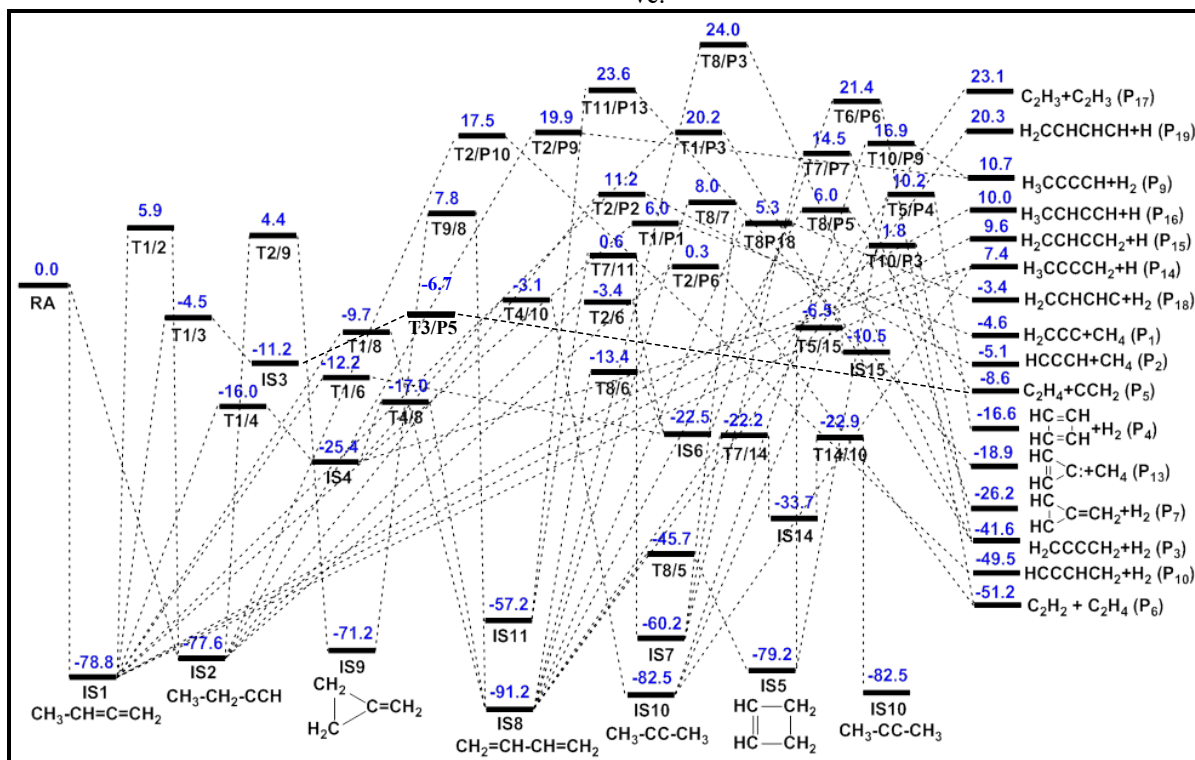
$CH_3$ . Trên cơ sở đó sẽ tìm ra được các sản phẩm phản ứng ưu tiên và các đường phản ứng có năng lượng thấp nhất. Đó sẽ là cơ sở lý thuyết đáng tin cậy cho phép tính toán các hằng số tốc độ phản ứng ở các nghiên cứu tiếp theo. Đồng thời đây cũng là cơ sở dữ liệu quan trọng giúp ích cho việc lựa chọn và tiến hành các đường phản ứng bằng thực nghiệm về sau.

## 3. Kết quả và thảo luận

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

Bề mặt thế năng của hệ  $C_3H_3 + CH_3$  được thể hiện ở Hình 1, trong khi đó cấu trúc của một số trạng thái chuyển tiếp và trạng thái trung gian được hiển thị ở Hình 2. Trong Hình 1, các chất tham gia phản ứng ban đầu kí hiệu là RA; các sản phẩm tạo thành được ký hiệu là  $P_x$  (x từ 1 đến 19); có 15 cấu trúc cực tiểu trung gian được ký hiệu là  $IS_y$  (y từ 1 đến 15) và 33 cấu trúc trạng thái chuyển tiếp được ký hiệu là  $Tx/y$ , với x, y là các cực tiểu, sản phẩm và phức chất 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 quy ước bằng 0. Hình 1 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 1. Bề mặt thế năng của hệ phản ứng  $C_3H_3 + CH_3$ . Năng lượng E (kcal/mol) được tính ở mức CCSD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G(3df,2p) + ZPVE.

### 3.2. Phân tích các đường phản ứng

Từ kết quả khảo sát ở trên, ta nhận thấy gốc  $\text{CH}_3$  tấn công gốc  $\text{C}_3\text{H}_3$  tại 2 vị trí  $\text{C}_1$  và  $\text{C}_3$  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 ( $\text{CH}_3\text{-CH=C=CH}_2$ ) và IS2 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCH}$ ) tương ứng với nguyên tử C tham gia liên kết lai hóa  $\text{sp}^2$  và  $\text{sp}^3$ . Cả hai quá trình hình thành IS1 và IS2 đều tỏa nhiệt, với lượng nhiệt tỏa ra tương ứng là 78,8 và 77,6 kcal/mol. Gốc  $\text{CH}_3$  không tấn công vào vị trí  $\text{C}_2$  có thể là do sự án ngữ về không gian và sản phẩm trung gian nếu được hình thành sẽ làm cho  $\text{C}_1$  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 ( $\text{H}_3\text{CCCCCH}_2 + \text{H}$ ), P15 ( $\text{H}_2\text{CCHCCH}_2 + \text{H}$ ) và P16 ( $\text{H}_3\text{CCHCCH} + \text{H}$ ) thu được ứng với các quá trình tách nguyên tử H từ vị trí nhóm CH,  $\text{CH}_3$  và  $\text{CH}_2$  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 7,4; 9,6 và 10,0 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 (-16,0 kcal/mol) để sinh ra IS4 ( $\text{CH}_3\text{-CCH=CH}_2$ ). 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  $\text{CH}_2$  qua trạng thái chuyển tiếp T4/10 (-3,1 kcal/mol) để hình thành IS10 ( $\text{CH}_3\text{-CC-CH}_3$ ), rồi sau đó tách nguyên tử H ở nhóm  $\text{CH}_3$  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  $\text{CH}_3$ , đồng thời cắt đứt liên kết giữa hai nguyên tử cacbon của 2 nhóm trên để tạo ra khí methane ( $\text{CH}_4$ ) trong sản phẩm của P1. T1/P3 ứng với quá trình tách 2 nguyên tử H từ vị trí nhóm CH và  $\text{CH}_3$  để trở thành phân tử 1,2,3-butatriene và  $\text{H}_2$  trong sản phẩm của P3; quá trình này cũng làm thay đổi góc liên kết  $\angle\text{CCC}$  từ  $125^\circ$  trong IS1 thành  $180^\circ$  trong phân tử sản phẩm ( $\text{H}_2\text{CCCCCH}_2$ ). 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 4,6 kcal/mol thì khi tạo ra P3 lượng nhiệt tỏa ra lớn hơn ở P1 khoảng 37,0 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 ( $\text{H}_3\text{C-CCH=CH}_2$ ) được hình thành ngay sau đó ứng với mức năng lượng tương quan thấp hơn chất phản ứng là 25,1 kcal/mol. T4/10 (-3,1 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  $\text{CH}_2$  hình thành IS10 ( $\text{H}_3\text{CCCCCH}_3$ ) ở vị trí -82,5 kcal/mol. T10/P3 có vị trí cao nhất so với 2 trạng thái chuyển tiếp nói trên, nằm ở vị trí cao hơn chất phản ứng khoảng 2,0 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.

Từ IS1 cũng có thể hình thành 2 sản phẩm trung gian khác là IS6 và IS8 thông qua T1/6 và T1/8. Nếu như ở T1/6 cho biết có sự dịch chuyển của nguyên tử H từ vị trí nhóm  $\text{CH}_2$  sang nguyên tử C độc thân bên cạnh để tạo ra IS6 ( $\text{H}_3\text{C-CHCHCH}$ ) thì T1/8 lại cho biết nguyên tử H được dịch chuyển từ vị trí nhóm  $\text{CH}_3$  đầu mạch vào vị trí nguyên tử C độc thân để tạo thành phân tử 1,3-butadien ( $\text{H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2$ ). Do sự dịch chuyển xa hơn mà T1/8 có mức năng lượng cao hơn so với T1/6 (-12,2 kcal/mol) khoảng 2 kcal/mol. Tuy nhiên, cấu trúc của IS6 được tạo ra không cân đối, nhóm điểm đối xứng là  $\text{C}_1$ , các nguyên tử tham gia liên kết chưa được bão hòa hóa trị; trong khi đó nhóm điểm đối xứng của IS8 là  $\text{C}_{2h}$ . Do đó, IS8 (-91,2 kcal/mol) bền hơn rất nhiều so với IS6 (-27,5 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.

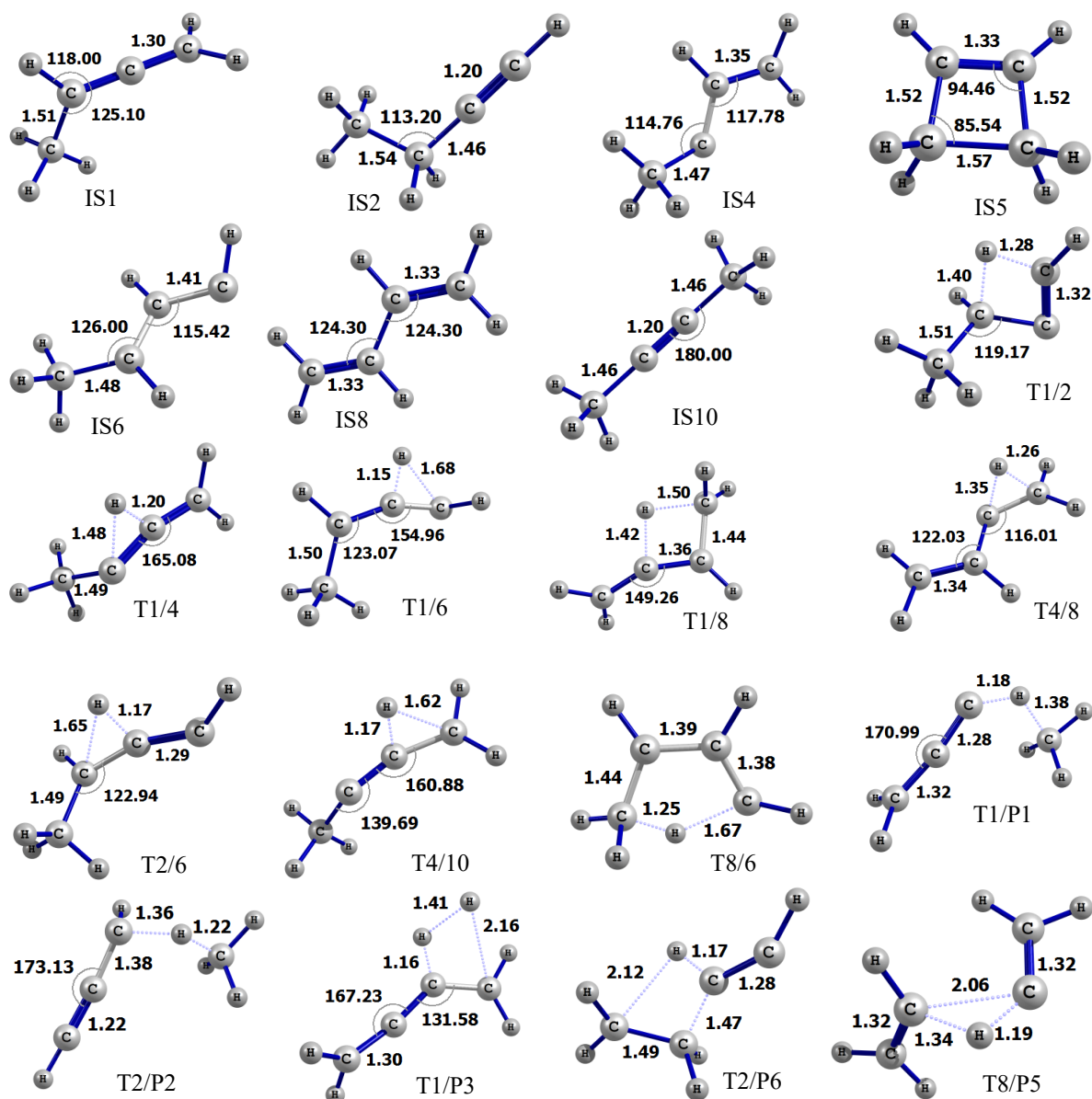
Trạng thái trung gian IS1 và IS2 có thể chuyển đổi qua nhau thông qua T1/2 (5,9 kcal/mol). Ở vị trí này, nguyên tử H của nhóm  $\text{CH}_2$  trong IS1 đang đứt ra ở khoảng cách 1,275 Å và dịch chuyển sang nhóm CH ở khoảng cách 1,399 Å và được rút ngắn xuống còn 1,093 Å trong IS2. Khi đó góc liên kết  $\angle\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$  được bẻ cong đến vị trí  $72,47^\circ$  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  $\text{CH}_3$  sang nhóm CH bên cạnh, đồng thời cắt đứt liên kết giữa 2 nguyên tử cacbon này hình thành ra 2 khí acetylene và ethylene 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, khoảng 44 kcal/mol. Tuy nhiên, cả 2 khí nói trên đều bền vững về mặt nhiệt động nên sản phẩm

$P_6$  (-51,2 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  $P_4$  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 đồng vòng mạch carbon, lúc này toàn mạch carbon 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 carbon và làm cho 2 nguyên tử carbon 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 12 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  $P_4$ . Toàn bộ quá trình tạo thành sản phẩm  $P_4$  từ chất phản ứng ban đầu đã tỏa ra một lượng nhiệt là 16,6 kcal/mol.



Hình 2. Cấu trúc của các chất trung gian, trạng thái chuyển tiếp của hệ phản ứng  $C_3H_3 + CH_3$ . [Độ dài liên kết (Å), góc liên kết (°)]

Không phải trải qua nhiều giai đoạn chuyển tiếp như P<sub>4</sub>, sản phẩm P<sub>5</sub> được sinh ra khi IS8 chỉ đi qua một giai đoạn chuyển tiếp duy nhất T8/P5 ở vị trí 6,0 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<sub>2</sub>H<sub>4</sub> và phần còn lại CCH<sub>2</sub> trong P<sub>5</sub>.

Tuy sản phẩm P<sub>5</sub> dễ tạo ra hơn so với sản phẩm P<sub>4</sub> do hàng rào năng lượng thấp hơn, nhưng P<sub>5</sub> lại kém bền hơn P<sub>4</sub> do CCH<sub>2</sub> còn một cặp electron chưa tham gia liên kết, điều đó dẫn đến năng lượng của P<sub>5</sub> cao hơn P<sub>4</sub> khoảng 8 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<sub>2</sub> ở đầu mạch sang nhóm CH<sub>2</sub> ở cuối mạch. Giai đoạn này đòi hỏi một lượng năng lượng cao hơn trạng thái chuyển tiếp T8/5 khoảng 32 kcal/mol.

Từ IS2, có nhiều đường khác nhau sinh ra các sản phẩm P<sub>2</sub>, P<sub>6</sub>, P<sub>9</sub> và P<sub>10</sub>. Trong đó, sản phẩm P<sub>2</sub> (HCCCH + CH<sub>4</sub>, -5,1 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 11,2 kcal/mol; đây là quá trình chuyển dịch nguyên tử H từ nhóm CH<sub>2</sub> sang nhóm CH<sub>3</sub>, đồng thời cắt đứt liên kết giữa 2 nguyên tử C này và sinh ra khí metan trong sản phẩm của P<sub>2</sub>. Như vậy, có thể thấy P<sub>1</sub> và P<sub>2</sub> là 2 sản phẩm đồng phân của nhau nên có tính cạnh tranh nhau; tuy nhiên sản phẩm P<sub>1</sub> dễ hình thành hơn P<sub>2</sub> do hàng rào năng lượng thấp hơn. Sản phẩm P<sub>6</sub> 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 (0,3 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, P<sub>6</sub> cũng là sản phẩm bền vững nhất về mặt nhiệt động, do vậy đường phản ứng đi qua IS2 tạo ra sản phẩm P<sub>6</sub> là đường thuận lợi nhất về mặt năng lượng so với tất cả các đường còn lại của bề mặt thế năng. Sản phẩm P<sub>9</sub> cũng được tạo ra từ IS2, khi đó 2 nguyên tử H ở cùng vị trí của nhóm CH<sub>2</sub> được tách ra và kết hợp với nhau tạo thành phân tử H<sub>2</sub>; 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 (19,9 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 P<sub>9</sub> 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 P<sub>10</sub> cũng được sinh ra từ IS2 khi đi qua trạng thái chuyển tiếp duy nhất T2/P10 ứng với vị trí 17,5 kcal/mol của quá trình tách 2 nguyên tử H ở nhóm CH<sub>3</sub> và CH<sub>2</sub> 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 hydrogen trong sản phẩm của P<sub>10</sub> (HCCCHCH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>), đây cũng là sản phẩm khá bền về mặt nhiệt động và quá trình tạo ra P<sub>10</sub> là quá trình tỏa nhiều nhiệt, với lượng nhiệt sinh ra khoảng 49,5 kcal/mol. Ngoài những sản phẩm đã phân tích ở trên, còn có một số sản phẩm khác như P<sub>11</sub>, P<sub>12</sub> và P<sub>13</sub> 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 C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> và gốc CH<sub>3</sub> ta thu được 19 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 P<sub>6</sub> 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.

#### 4. Kết luận

Bằng việc sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT), 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 hệ phản ứng C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> đã được tối ưu hóa ở mức M06-2X/aug-cc-pVTZ. Năng lượng điểm đơn của các chất được tính ở mức CCSD(T)/CBS. Trên cơ sở tính năng lượng tương đối của các chất so với chất phản ứng, bề mặt thế năng thể hiện các đường phản ứng liên quan đến hệ phản ứng đã được mô tả một cách chi tiết. Việc phân tích các đường phản ứng trên bề mặt thế năng cho thấy kênh phản ứng đầu vào của hệ C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> xảy ra dễ dàng do đây là hai gốc tự do đều chứa một electron độc thân. Nhiều sản phẩm của hệ phản ứng này đều có thể được tạo ra ở điều kiện bình thường 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<sub>6</sub> thuận lợi nhất về mặt năng lượng và P<sub>6</sub> cũng là sản phẩm bền vững nhất về mặt nhiệt động.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan, A. Fahr, A new path to benzene in flames. Symp. Int. Combust. 23, (1991) 85-90.  
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80245-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80245-6)
- [2] P. R. Westmoreland, J. B. Howard, J. P. Longwell, Tests of published mechanisms by comparison with measured laminar flame structure in fuel-rich acetylene combustion. Symp. Int. Combust. 21, (1988) 773-782.  
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(88\)80309-6](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80309-6)
- [3] G. Rotzoll, Molecular beam sampling mass-spectrometric study of high-temperature benzene oxidation. Int. J. Chem. Kinet. 17, (1985) 637-653.  
<https://doi.org/10.1002/kin.550170609>

- [4] R. D. Smith, A. L. Johnson, Mass spectrometric study of the high temperature chemistry of benzene. *Combust. Flame* 51, (1983) 1-22.  
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(83\)90079-2](https://doi.org/10.1016/0010-2180(83)90079-2)
- [5] R. D. Smith, Formation of radicals and complex organic compounds by high-temperature pyrolysis: the pyrolysis of toluene. *Combust. Flame* 35, (1979) 179-190.  
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(79\)90021-X](https://doi.org/10.1016/0010-2180(79)90021-X)
- [6] R. D. Kern, C. H. Wu, J. N. Yong, K. M. Pamidimukkala, H. J. Singh, Correlation of benzene production with soot yield measurements as determined from fuel pyrolyses. *Energy and Fuels*. 2, (1988) 454-457.  
<https://doi.org/10.1021/ef00010a011>
- [7] R. D. Kern, H. J. Singh, C. H. Wu, Thermal decomposition of 1,2 butadiene. *Int. J. Chem. Kinet.* 20, (1988) 731-747.  
<https://doi.org/10.1002/kin.550200907>
- [8] C. E. Canosa-Mas, M. Ellis, M. Frey, R. J. Walsh, Studies of methylene chemistry by pulsed laser-induced decomposition of ketene. Part 2. Ketene in the presence of ethylene and acetylene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 81, (1985) 283-300.  
<https://doi.org/10.1039/F29858100283>
- [9] W. Hack, M. Koch, H. G. Wagner, A. Wilms, Direct Determination of  $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$  Removal Rates by  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$ . *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 92, (1988) 674-678.  
<https://doi.org/10.1002/bbpc.198800170>
- [10] K. H. Homann, Ch. Wellmann, Kinetics and Mechanism of Hydrocarbon Formation in the System  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}/\text{H}$  at Temperatures up to 1300 K. *Ber. Bunsen-Ges Phys. Chem.* 87, (1983) 609-616.  
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19830870716>
- [11] C. L. Morter, C. Domingo, S. K. Farhat, E. Cartwright, G. P. Glass, R. F. Curl, Rotationally resolved spectrum of the  $\nu_1$  CH stretch of the propargyl radical ( $\text{H}_2\text{CCCH}$ ). *Chem. Phys. Lett.* 195, (1992) 316-321.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85609-E](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85609-E)
- [12] W. Tsang, Thermal stability of intermediate sized acetylenic compounds and the heats of formation of propargyl radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 10, (1978) 687-711.  
<https://doi.org/10.1002/kin.550100705>
- [13] I. R. Slagle, D. Gutman, Kinetics of the reaction of  $\text{C}_3\text{H}_3$  with molecular oxygen from 293–900 K. Symposium (International) on Combustion, 21, (1988) 875-883.  
[https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(88\)80319-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(88)80319-9)
- [14] T. V. Pham, Theoretical investigation on mechanism, thermochemistry, and kinetics of the gas-phase reaction of 2-propargyl radical with formaldehyde. *Chem. Res. Chin. Uni.* 35, (2019) 884–891.  
<https://doi.org/10.1007/s40242-019-9054-0>
- [15] T. V. Pham, Hoang T. T. Trang, Combination reactions of propargyl radical with hydroxyl radical and the isomerization and dissociation of trans-propenal. *J. Phys. Chem. A* 124, (2020) 6144-6157.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c05106>
- [16] J. D. DeSain, P. Y. Hung, R. I. Thompson, G. P. Glass, G. Scuseria, R. F. Curl, Kinetics of the reaction of propargyl radical with nitric oxide. *J. Phys. Chem. A*. 104, (2000) 3356 - 3363.  
<https://doi.org/10.1021/jp994227w>