

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT PHẢN ỨNG GIỮA GỐC PROPYNYLIDYNE (\dot{C}_3H) VÀ PHÂN TỬ PROPANENITRILE (C_2H_5CN)

Trần Quốc Tri^{1*} và Tô Quốc Vinh²

¹Khoa Sư phạm Khoa học tự nhiên, Trường Sư phạm, Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam

²Trường Trung học phổ thông Định Thành, huyện Đông Hải, tỉnh Bạc Liêu, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Trần Quốc Tri, Email: tqtri@dthu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 09/10/2023; Ngày nhận chỉnh sửa: 19/01/2024; Ngày duyệt đăng: 01/02/2024

Tóm tắt

Phản ứng của gốc propynylidyne và propanenitril đã được nghiên cứu bởi lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với phiếm hàm B3LYP với bộ hàm cơ sở 6-311++G(d,p). Từ đó, thế năng bề mặt (PES) của hệ $\dot{C}_3H + C_2H_5CN$ cũng được thiết lập. Kết quả tính toán cho biết sản phẩm của phản ứng này có thể là ($CCCH_2 + \dot{C}H_2CH_2CN$), ($CCCH_2 + CH_3\dot{C}HCN$), ($c-HCCCH + \dot{C}H_2CH_2CN$), ($c-HCCCH + \dot{C}H_2CH_2CN$), ($C_3HCN + \dot{C}_2H_3$), ($HCC_2NCCHCH_3 + \dot{H}$), ($HCC_2NCCH_2 + \dot{C}H_3$), ($HCCCHNC + C_2H_4$) và ($c-C_3HCN + \dot{C}_2H_3$). Tuy nhiên, sự tạo thành ($c-HCCCH + \dot{C}H_2CH_2CN$) và ($HCCCHNC + C_2H_4$) là thuận lợi nhất. Nghiên cứu này là một đóng góp cho sự hiểu biết về khả năng phản ứng của gốc propynylidyne với phân tử nhỏ trong khí quyển và hóa học đốt cháy.

Từ khóa: Gốc propynylidyne, lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), propanenitril.

THEORETICAL STUDY OF THE REACTION BETWEEN PROPYNYLIDYNE RADICAL (\dot{C}_3H) AND PROPANENITRILE MOLECULE (C_2H_5CN)

Tran Quoc Tri^{1*} and To Quoc Vinh²

¹Faculty of Natural Sciences Teacher Education, School of Education, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam

²Dinh Thanh High School, Dong Hai district, Bac Lieu province, Vietnam

*Corresponding author: Tran Quoc Tri, Email: tqtri@dthu.edu.vn

Article history

Received: 09/10/2023; Received in revised form: 19/01/2024; Accepted: 01/02/2024

Abstract

The reaction of the propynylidyne radical and propanenitrile was examined by the Density Functional Theory (DFT) using the B3LYP functional in conjunction with the 6-311++G(d,p) basis sets. The potential energy surface (PES) for the $\dot{C}_3H + C_2H_5CN$ system was also established. Results indicate the products of ($CCCH_2 + \dot{C}H_2CH_2CN$), ($CCCH_2 + CH_3\dot{C}HCN$), ($c-HCCCH + \dot{C}H_2CH_2CN$), ($c-HCCCH + \dot{C}H_2CH_2CN$), ($C_3HCN + \dot{C}_2H_3$), ($HCC_2NCCHCH_3 + \dot{H}$), ($HCC_2NCCH_2 + \dot{C}H_3$), ($HCCCHNC + C_2H_4$) and ($c-C_3HCN + \dot{C}_2H_3$). However, the formation of ($c-HCCCH + \dot{C}H_2CH_2CN$) and ($HCCCHNC + C_2H_4$) is the most favorable. Thus, this study contributes to understanding the reaction of the propynylidyne radical with molecules in the atmosphere and combustion chemistry.

Keywords: Density functional theory (DFT), propanenitrile, propynylidyne radical.

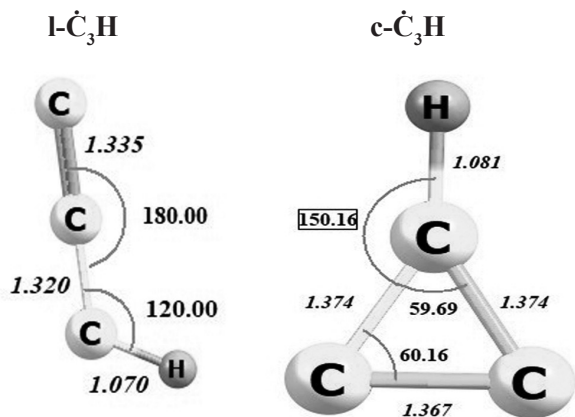
DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.13.2.2024.1238>

Trích dẫn: Trần, Q. T., & Tô, Q. V. (2024). Nghiên cứu lý thuyết phản ứng giữa gốc propynylidyne (\dot{C}_3H) và phân tử propanenitrile (C_2H_5CN). *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 13(2), 91-98. <https://doi.org/10.52714/dthu.13.2.2024.1238>.
Copyright © 2024 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

1. Giới thiệu

Propanenitrile ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$) là một chất lỏng không màu có thể hòa trộn với nước, ethanol, dimethylformamide, và Diethylete. Nhiệt độ nóng chảy -93°C , nhiệt độ sôi $97,2^\circ\text{C}$. Nó được sử dụng trong tổng hợp hữu cơ làm dung môi. Propanenitrile là một hóa chất độc, người bị nhiễm độc cảm thấy buồn nôn và nôn, suy nhược hô hấp, co giật, hôn mê và gây quái thai (Hartung, 1982; Willhite, 1981). Về cấu tạo hóa học, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ gồm có gốc $-\text{C}_2\text{H}_5$ liên kết với nhóm $-\text{C}\equiv\text{N}$. Trong gốc này, hai nguyên tử cacbon lai hóa sp^3 tạo nên những liên kết xích ma với nhau và với năm nguyên tử hydrogen. Do đó, phần gốc alkyl này có khả năng tham gia các phản ứng thế, phản ứng tách, phản ứng phân hủy và phản ứng chuyển vị (Thái, 2008). Trong khi đó, nguyên tử C trong nhóm $-\text{C}\equiv\text{N}$ lai hóa sp tạo liên kết ba với nguyên tử N, do đó nó chiếm vị trí đặc biệt hơn so với hai nguyên tử C đã xét. Nhóm chức nitrile có khả năng tham gia phản ứng cộng vào vị trí nguyên tử C và N tạo nên các sản phẩm cộng. Do hiệu ứng electron, nên nhóm $-\text{C}\equiv\text{N}$ cũng có thể gây ảnh hưởng đến khả năng tham gia phản ứng của các nguyên tử còn lại (Trần & cs., 2011)

Propynylidyne được tìm thấy ở khoảng không gian, trong đám mây tối đen giữa các vì sao WM Irvine & cs. (1984). Yamamoto & cs. (1987) đã báo cáo phổ quay của gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ được phát hiện trong phòng thí nghiệm và trong không gian giữa các vì sao. Mật độ cột của gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ được ước tính là $6,1012 \text{ cm}^{-2}$, tương đương với mật độ cột của gốc $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và thấp hơn khoảng một bậc so với C_3H_2 .



Hình 1. Cấu trúc hai dạng của gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$

Phản ứng của gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ với các phân tử chất vô cơ những năm gần đây bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ B3LYP/6-311++G(d,p) và các cách tính ở cấp độ cao hơn như CCSD(T)/6-311G(2d,p); QCISD/6-311G(d,p); QCISD(T)/6-311+G(3df,2p), CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, ... đã được nhiều nhóm nghiên cứu thực hiện. Cụ thể như trong nghiên cứu phản ứng trong hệ $\text{C}_3\text{H} + \text{S}$ của Flores & Gómez (2001); $\text{C}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ của Dong & cs. (2005); $\text{C}_3\text{H} + \text{NO}$ của Xie & cs. (2006); hay $\text{C}_3\text{H} + \text{O}_2$ của Zhu & cs. (2013)... Kết quả của các nghiên cứu này đóng góp đáng kể cho sự hiểu biết về gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ trong quá trình đốt cháy và không gian giữa các hành tinh.

Mặt khác, dãy gốc tự do C_nH được sinh ra trong quá trình đốt cháy hóa học mà điển hình là gốc C_2H đã được nghiên cứu kỹ lưỡng cả bằng thực nghiệm và lý thuyết: phản ứng của gốc ethynyl (C_2H) với các hợp chất R-CN (R: H, CH_3 , C_2H_5 ...) bởi Trần & Nguyễn (2011),...; nghiên cứu thực nghiệm bởi Nizamov & Leone (2004)... và các nhóm nghiên cứu khác. Do đó, nghiên cứu lý thuyết phản ứng của gốc propynylidyne ($\dot{\text{C}}_3\text{H}$) với propanenitrile ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$) là góp phần mở rộng hiểu biết về phản ứng của loại gốc C_3H này. Trong bài viết này, chúng tôi trình bày các kết quả khảo sát phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen và phản ứng cộng tách trong các đường phản ứng giữa gốc propynylidyne ($\dot{\text{C}}_3\text{H}$) với propanenitril ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$).

2. Phương pháp tính

Trên cơ sở các tài liệu tham khảo các công trình nghiên cứu về cơ chế phản ứng, chúng tôi lựa chọn lý thuyết phiếm hàm mật độ với phiếm hàm B3LYP cùng bộ cơ sở 6-311++g(d,p) để thực hiện toàn bộ các tính toán. Các tính toán được tiến hành trên phần mềm Gaussian 09, kết hợp các phần mềm hỗ trợ như: Gaussview 05, Chemcraft, Chemoffice.

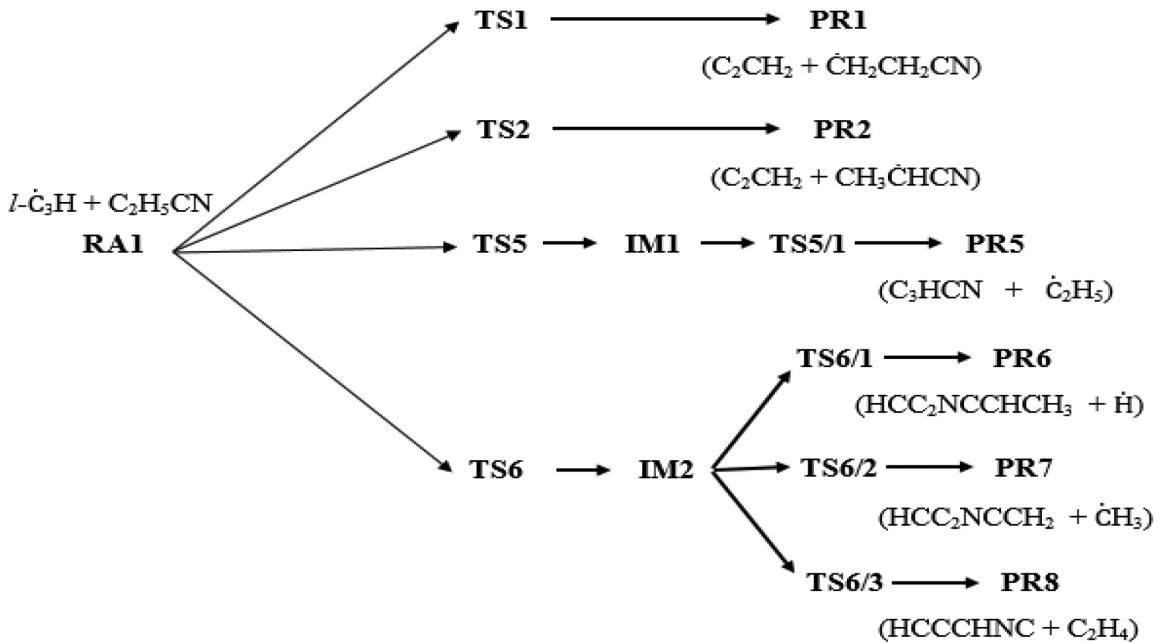
Cấu trúc hình học của các chất phản ứng (RA), các chất trung gian (IM), trạng thái chuyển tiếp (TS) và các sản phẩm (PR) đều được tối ưu hoá lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) sử dụng phần mềm Gaussian 09 với phiếm hàm B3LYP và bộ hàm cơ sở 6-311++g(d,p). Trong đó, trạng thái chuyển tiếp đúng được xác định bằng việc phân tích tần số dao động, và độ nhiễu spin (S^2) và tọa độ thực của phản ứng. Năng lượng điểm đơn cũng được tính ở mức

B3LYP/6-311++g(d,p). Từ kết quả tính toán sẽ thiết lập được bề mặt thế năng, xác định được các thông số nhiệt động học của các đường phản ứng trong hệ và là cơ sở cho các nhận xét, đánh giá về khả năng phản ứng của các đường phản ứng dự kiến trong hệ chất nghiên cứu.

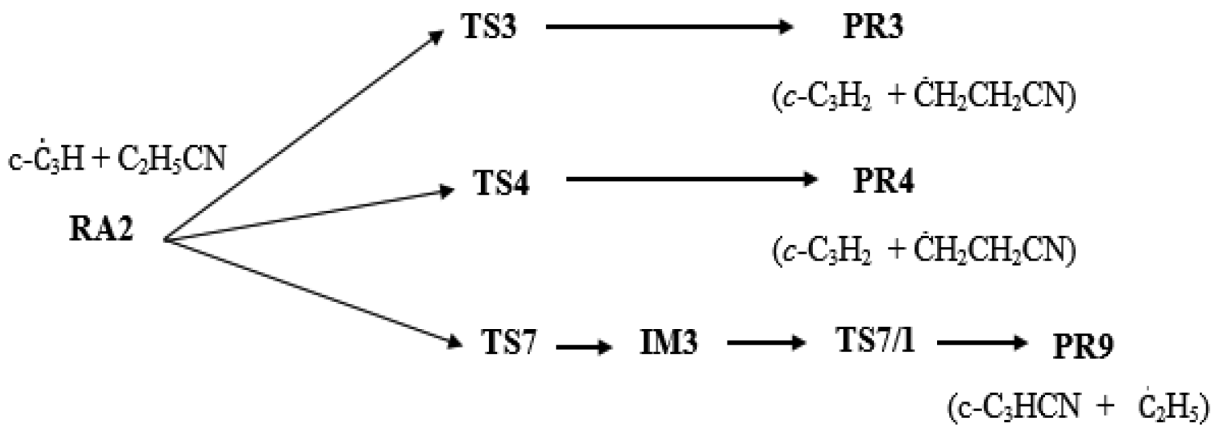
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Dự kiến sơ đồ phản ứng và cấu trúc hình học

Các hướng phản ứng của gốc $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ và $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ được khảo sát và mô tả chi tiết trong hình 2 và hình 3 dưới đây.



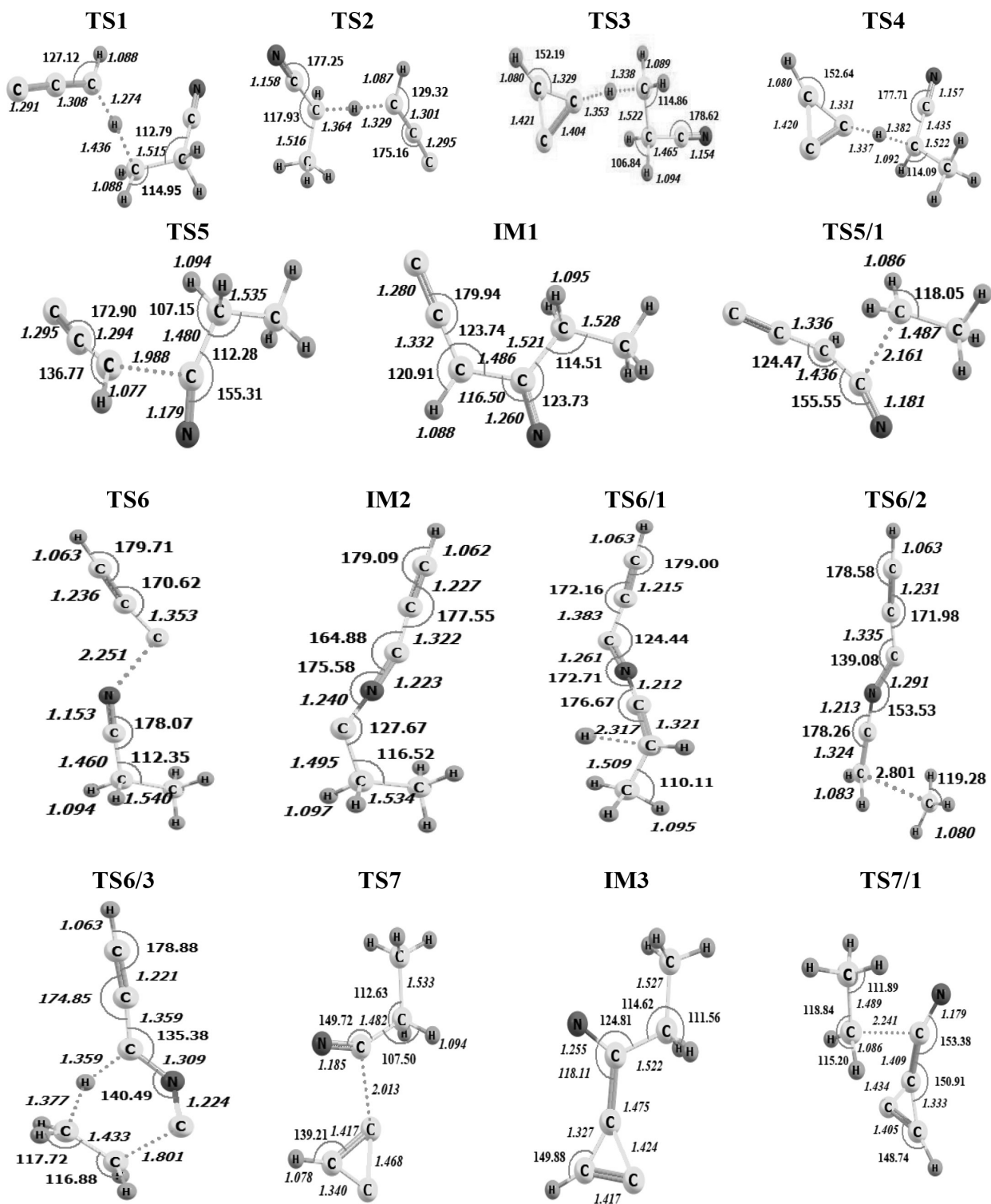
Hình 2. Sơ đồ phản ứng của gốc $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$



Hình 3. Sơ đồ phản ứng của gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

3.2. Cấu trúc hình học của trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm trung gian

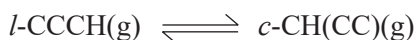
Cấu trúc hình học của sản phẩm trung gian (IM) và trạng thái chuyển tiếp (TS) được tính toán chi tiết thể hiện ở hình 4 dưới đây:



Hình 4. Cấu trúc hình học của IM và TS [Độ dài liên kết (Å), góc liên kết (o), dấu chấm thay cho dấu phẩy chỉ phần thập phân]

3.3. Kết quả tính toán

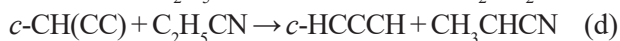
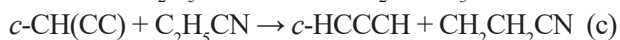
Giữa hai dạng đồng phân cấu tạo của gốc C_3H có sự khác biệt về năng lượng, quá trình đồng phân hóa thể hiện qua cân bằng:



Sự chuyển hóa giữa hai đồng phân xuất hiện trạng thái chuyển tiếp có năng lượng tương đối là 118,1 kJ/mol và mức năng lượng khác biệt giữa chúng là 4,6 kJ/mol. Như vậy trong hệ chất phản ứng hai dạng đồng phân này có thể cùng tồn tại và sự chuyển hóa giữa chúng theo cân bằng trên là khá khó. Mặt khác các thông số nhiệt động học của quá trình: $\Delta H^\circ = 1,8$ kJ/mol; $\Delta S^\circ = -2,1$ J/mol.K và $\Delta G^\circ = 2,4$ kJ/mol cũng xác nhận khả năng đó.

3.3.1. Phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen.

Phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen tạo nên sản phẩm như sơ đồ sau:



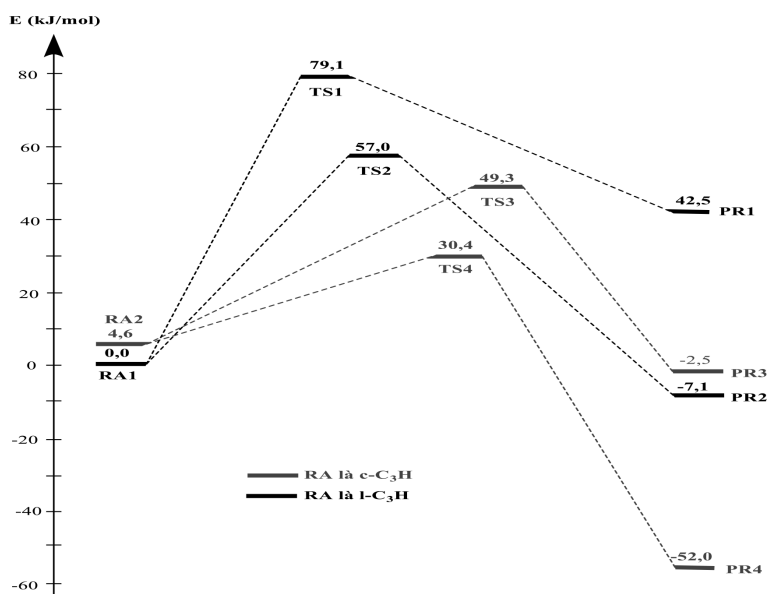
Để tạo sản phẩm PR1, nguyên tử hydrogen ở nhóm CH_3 (H_β) trong phân tử C_2H_5CN , bị tách ra với gốc C_3H tạo nên sản phẩm ($CCCH_2 + \dot{C}H_2CH_2CN$). Ở đường phản ứng này, hệ chất phản ứng phải đi qua trạng thái chuyển tiếp TS1. Tại đây, độ dài liên kết C-H trong nhóm CH_3 dần bị đứt ra là 1,436 Å, liên kết H-C mới đang hình thành là 1,274 Å, độ nhiễu spin $S^2 = 0,78$ và hàng rào năng lượng là 79,1 kJ/mol. Khi hệ chất phản ứng trải qua trạng thái chuyển tiếp TS2, nguyên tử hydrogen được tách từ nhóm CH_2 (H_α) của phân tử C_2H_5CN tạo ra sản phẩm PR2 ($CCCH_2 + CH_3\dot{C}HCN$). Khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS2 là 1,329 Å. Khi so sánh với trạng thái chuyển tiếp TS1 cho thấy khoảng cách C-H ở đây hơi dài hơn (1,329 Å so với 1,274 Å) và liên kết C-H bị kéo giãn ít hơn (1,364 Å so với 1,436 Å) và hàng rào năng lượng của phản ứng này là 57,0 kJ/mol giá trị này thấp hơn so với phản ứng tạo sản phẩm PR1. Căn cứ vào giá trị hàng rào năng lượng, phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen H_α dễ hơn so với H_β .

Trong phản ứng tách nguyên tử hydrogen tạo ra sản phẩm $c\text{-HCCCH}$ (sơ đồ b) hệ chất trải qua trạng thái chuyển tiếp có năng lượng thấp hơn so với tạo thành sản phẩm $CCCH_2$ (sơ đồ a). Trạng thái chuyển tiếp TS3 với sự tách H_β của C_2H_5CN và liên kết với C_1 trong gốc $c\text{-C}_3H$ tạo thành sản phẩm PR3 ($c\text{-HCCCH} + \dot{C}H_2CH_2CN$). Khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS3 là 1,353 Å và 1,338 Å đây là những khoảng cách ứng với sự chuẩn bị hình thành liên kết $C_1\text{-H}$ của gốc $c\text{-C}_3H$ và sự phân li liên kết C-H của nhóm CH_3 . Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 49,3 kJ/mol. Ở trạng thái chuyển tiếp TS4 ứng với sự tách nguyên tử H_α tạo thành sản phẩm PR4 ($HCCCH + CH_3\dot{C}HCN$). Khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS4 ứng với sự phân cắt và hình thành liên kết C-H là 1,337 Å và 1,382 Å. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là 30,4 kJ/mol. Kết quả tính bề mặt thế năng cho thấy theo sơ đồ (b) mức độ phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen H_α thuận lợi hơn so với H_β , điều này được giải thích do độ bền cao hơn của gốc bậc hai so với gốc bậc một.

Nghiên cứu các phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen của gốc C_3H trong hai sơ đồ (a) và (b) ở dạng mạch hở và dạng mạch vòng cho thấy gốc có cấu trúc dạng vòng phản ứng thuận lợi hơn so với dạng hở. Đối với nguyên tử hydrogen ở vị trí α (H_α) thuận lợi hơn so với vị trí β (H_β), điều này đúng cho cả dạng cấu trúc hở và vòng. Như vậy, gốc $c\text{-C}_3H$ dễ tham gia phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen hơn so với gốc $l\text{-C}_3H$.

Mặt khác, khi xem xét cùng loại phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen trong phản ứng của gốc C_2H với phân tử C_2H_5CN kết quả thu được là phù hợp với nhau về xu hướng và mức độ phản ứng (Trần & Nguyễn, 2011). Cụ thể là phản ứng tách H_α cũng thuận lợi hơn H_β do có hàng rào năng lượng thấp hơn. Sự khác biệt chủ yếu ở hai gốc này đó là cấu trúc dạng vòng của C_3H trong khi C_2H không tồn tại cấu trúc này.

Kết quả tính chi tiết bề mặt thế năng của phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Bề mặt thế năng của các đường phản ứng tách hydrogen

3.3.2. Phản ứng cộng-tách nhiều giai đoạn

Nếu trong phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen là phản ứng một giai đoạn sự tạo thành sản phẩm là tương đối đơn giản thì trong phản ứng cộng-tách thường trải qua nhiều giai đoạn quá trình tạo ra sản phẩm là phức tạp và phong phú hơn. Kết quả của quá trình này là các sản phẩm từ PR5 đến PR9 trong sơ đồ phản ứng được tạo thành ở hình 2 và hình 3.

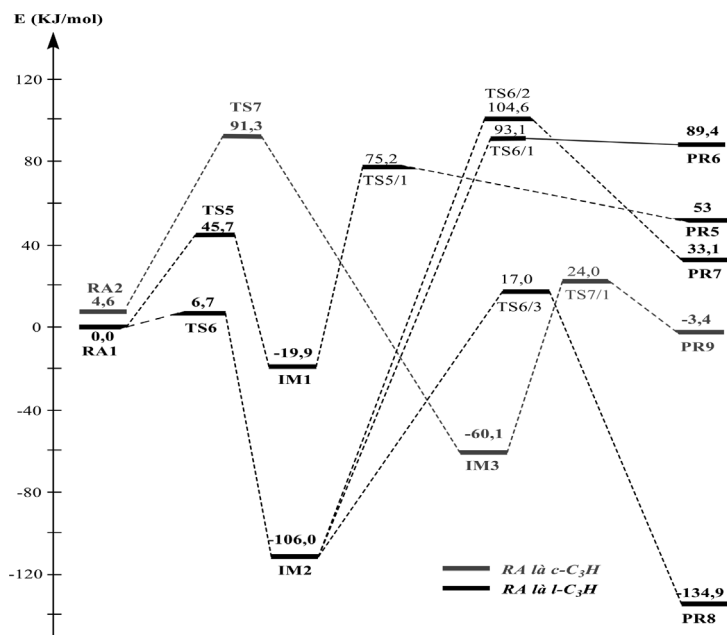
Để tạo nên sản phẩm PR5 ($\text{CCCHCN} + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5$) hệ chất phải trải qua hai giai đoạn. Giai đoạn 1, tạo thành sản phẩm trung gian IM1 thông qua trạng thái chuyển tiếp TS5 (gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ cộng vào nguyên tử C₃ của $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$), khoảng cách C-C ở đây là 1,988 Å, độ nhiễu spin $S^2 = 0,77$ và có hàng rào năng lượng bằng 45,7 kJ/mol. Giai đoạn 2, hệ chất trải qua trạng thái chuyển tiếp TS5/1 để tạo ra sản phẩm PR5, ở đây có sự phân cắt liên kết C-C với khoảng cách tương ứng bằng 2,161 Å và có năng lượng tương đối bằng 75,2 kJ/mol.

Trong dãy phản ứng tạo thành các sản phẩm PR6 ($\text{HCC}_2\text{NCCHCH}_3 + \dot{\text{H}}$), PR7 ($\text{HCC}_2\text{NCCH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$) và PR8 ($\text{HCCCHNC} + \text{C}_2\text{H}_4$) cũng trải qua hai giai đoạn. Giai đoạn 1, ở trạng thái chuyển tiếp TS6 gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ tấn công vào nguyên tử N của phân tử $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ tạo thành sản phẩm trung gian IM2, liên kết mới N-C dần hình thành ban đầu độ dài liên kết là 2,251 Å và rút ngắn còn 1,223 Å. Hàng rào năng lượng của TS6 là rất thấp và bằng 6,7 kJ/mol, độ nhiễu spin bằng 0,77 đây được coi là hướng phản

ứng ưu tiên nhất trong hệ. Giai đoạn 2, hệ chất phản ứng trải qua các trạng thái chuyển tiếp TS6/1, TS6/2 và TS6/3. Khoảng cách ứng với sự phân cắt liên kết C-C trong các trạng thái chuyển tiếp này lần lượt bằng 1,534 Å và 2,801 Å; 1,097 Å và 2,317 Å; 1,495 Å và 1,801 Å; Năng lượng tương đối của các trạng thái chuyển tiếp này lần lượt là 104,6 kJ/mol; 93,1 kJ/mol và 17,0 kJ/mol. Về mặt năng lượng đa số các phản ứng cộng-tách đều có giá trị cao hơn so với phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen, do đó các phản ứng cộng tách xảy ra khó khăn hơn. Riêng phản ứng cộng tạo thành IM2 và PR8 có năng lượng tương đối lần lượt là 6,7 và 17 kJ/mol thấp hơn so với các phản ứng tách nguyên tử hydrogen nên dễ xảy ra hơn.

Để tạo sản phẩm PR9 ($\text{CCHCCN} + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5$), hệ chất phản ứng chuyển qua hai trạng thái chuyển tiếp TS7, TS7/1. Ở giai đoạn một, hệ các chất phản ứng đi qua trạng thái chuyển tiếp TS7 (nguyên tử C1 của gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ vào nguyên tử C liên kết ba với N của $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$) hình thành nên sản phẩm trung gian IM3, khoảng cách C-C ở đây là 2,013 Å và rút ngắn còn 1,475 Å, độ nhiễu spin $S^2 = 0,76$. Hàng rào năng lượng của giai đoạn này là 93,3 kJ/mol. Giai đoạn hai, hệ chất trải qua trạng thái chuyển tiếp TS7/1 để tạo ra sản phẩm PR9, ở đây có sự phân cắt liên kết C-C với khoảng cách tương ứng bằng 2,241 Å và có năng lượng tương đối bằng 20,4 kJ/mol.

Bề mặt thế năng của các đường phản ứng cộng-tách, được trình bày chi tiết trong hình 6.



Hình 6. Bề mặt thế năng của các đường phản ứng cộng tách giữa C₃H và C₂H₅CN

Trên quan điểm lý thuyết trạng thái chuyển tiếp của động hoá học, kết hợp số liệu thu được từ bề mặt thế năng của phản ứng có thể thấy khả năng xảy ra của các đường phản ứng là khá phức tạp. Về mặt động học, sự tạo thành các sản phẩm PR5, PR6, PR7, PR9 với các giá trị hàng rào năng lượng tương ứng là 45,7; 93,1; 104,6 và 91,3 kJ/mol là những phản ứng khó xảy ra hơn. Trái lại, sự tạo thành các sản phẩm PR8 lại dễ xảy ra vì hàng rào năng lượng của đường phản ứng này thấp (6,7 kJ/mol và 17 kJ/mol) và là thấp nhất trên bề mặt thế năng. Như vậy, trong các đường phản ứng cộng-tách giữa gốc C₃H và C₂H₅CN, thì phản ứng tạo PR8 có khả năng xảy ra nhất.

3.3.3. Nhiệt động học của sự hình thành sản phẩm

Kết quả tính các tham số nhiệt động ở điều kiện chuẩn cho tất cả các đường phản trong bảng sau:

Bảng 1. Giá trị thông số nhiệt động học của các đường phản ứng

Đường phản ứng	ΔH^0_{298} (kJ/mol)	ΔS^0_{298} (J/mol.K)	ΔG^0_{298} (kJ/mol)
PR1	43,2	20,7	37,0
PR2	-7,2	14,4	-11,5
PR3	-3,7	12,0	-7,3
PR4	-54,1	5,7	-55,8
PR5	53,7	19,0	48,0
PR6	91,7	-52,4	107,3
PR7	35,4	-11,9	39,0
PR8	-136,2	1,8	-136,7
PR9	-4,1	8,8	-6,8

Giá trị thông số nhiệt động học thu được từ các đường phản ứng cho phép dự đoán khả năng phản ứng cho các nhóm phản ứng. Cụ thể:

Nhóm phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen tạo ra các sản phẩm PR2, PR3 và PR4 có $\Delta G^0_{298} < 0$. Các phản ứng này hoàn toàn có khả năng xảy ra, trong đó đường phản ứng tạo sản phẩm PR4 là thuận lợi nhất, kết quả này phù hợp với kết quả tính bề mặt thế năng. Phản ứng tạo sản phẩm PR1 có biến thiên thế đẳng nhiệt-đẳng áp dương ($\Delta G^0_{298} > 0$) nên phản ứng này không thể tự xảy ra ở 298K, nhưng vẫn có thể xảy ra khi ở nhiệt độ cao hơn do $\Delta H^0_{298} = 43,2$ kJ/mol > 0 và $\Delta S^0_{298} = 20,7$ J/mol.K > 0 .

Nhóm phản ứng cộng-tách, các phản ứng phản ứng tạo sản phẩm PR8 và PR9 đều có $\Delta H^0_{298} < 0$, $\Delta S^0_{298} > 0$ do đó $\Delta G^0_{298} < 0$ với mọi T. Các giá trị tương ứng bằng -136,7 và -10,9 kJ/mol. Các phản ứng này có khả năng xảy ra ở 298K, trong đó sản phẩm PR8 có khả năng hình thành cao nhất. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính bề mặt thế năng. Các phản ứng tạo thành sản phẩm PR6, PR5 và PR7 là những phản ứng có $\Delta G^0_{298} > 0$ với giá trị tương ứng là 39; 48 và 107,3 kJ/mol, về nguyên tắc các phản ứng này không thể tự xảy ra ở 298K. Tuy nhiên, khi xét chi tiết cả ΔH^0_{298} và ΔS^0_{298} cho ba phản ứng này thì các phản ứng tạo sản phẩm PR6, PR7 không thể xảy ra ở bất kì nhiệt độ nào (do $\Delta H^0_{298} > 0$ và $\Delta S^0_{298} < 0$), phản ứng tạo PR5 do có ΔH^0_{298} và ΔS^0_{298} dương nên có thể có $\Delta G^0_{298} < 0$ khi ở nhiệt độ rất cao.

4. Kết luận

Bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với phiếm hàm B3LYP cùng bộ cơ sở 6-311++g(d,p) phản ứng giữa gốc propynylidyne (\dot{C}_3H) với propanenitril (C_2H_5CN) đã được nghiên cứu một cách chi tiết. Kết quả cụ thể có thể được tóm lược như sau:

Tất cả các đường phản ứng trong 02 sơ đồ dự kiến đã được tính toán chi tiết trên bề mặt thế năng. Có 09 sản phẩm có thể được hình thành, hai trong số đó là PR4 ($HCCCH + CH_3\dot{C}HCN$) và PR8 ($HCCCHNC + C_2H_4$) có khả năng cao nhất. Về mặt cơ chế, phản ứng tạo ra sản phẩm PR4 là phản ứng một giai đoạn, trong khi đó phản ứng tạo sản phẩm PR8 là phản ứng hai giai đoạn có tạo thành sản phẩm trung gian IM2.

Trong nhóm cộng tách, về mặt nhiệt động học hai đường phản ứng tạo sản phẩm PR6 và PR7 là hoàn toàn không có khả năng xảy ra ở bất kì nhiệt độ nào vì ΔG của phản ứng có giá trị dương với mọi giá trị của T, còn các phản ứng khác đều có khả năng xảy ra. Kết quả này khá phù hợp với giá trị năng lượng tương đối khá cao của các trạng thái chuyển tiếp trên bề mặt thế năng.

Đã so sánh khả năng phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen của gốc C_3H ở dạng mạch hở và mạch vòng cho thấy dạng mạch vòng có khả năng phản ứng cao hơn. Mặt khác kết quả tính phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen cũng được tham chiếu với phản ứng của gốc C_2H với C_2H_5CN cho kết quả phù hợp.

Tài liệu tham khảo

Bismuth, C., Baud, F. J., Djeghout, H., Astier, A., & Aubriot, D. (1987). Cyanide poisoning from propionitrile exposure. *The Journal of emergency medicine*, 5(3), 191-195. [https://doi.org/10.1016/0736-4679\(87\)90178-8](https://doi.org/10.1016/0736-4679(87)90178-8).

Hartung, R. (1982). Cyanides and nitriles. *Patty's industrial hygiene and toxicology*, 2, 4845-4900.

Dong, H., Ding, Y. H., & Sun, C. C. (2005). Radical-molecule reaction $C_3H + H_2O$: A mechanistic study. *The Journal of Chemical Physics*, 122(6), 064303. <https://doi.org/10.1063/1.1844301>.

Flores, J. R., & Gomez, F. J. (2001). A theoretical study of the $S + C_3H$ reaction: Potential energy surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(45), 10384-10392. <https://doi.org/10.1021/jp011532k>.

Irvine, W. M., Friberg, P., Hjalmarson, Å., Johansson, L. E. B., Thaddeus, P., Brown, R. D., & Godfrey, P. D. (1984). Confirmation of the Existence of Two New Interstellar Molecules: C_3H and C_3O . *In Bulletin of the American Astronomical Society*, 16, 877.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, <http://cccbdb.nist.gov/>

Frisch, M. J. (2010). Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc, Wallingford CT.

Nizamov, B., & Leone, S. R. (2004). Kinetics of C_2H reactions with hydrocarbons and nitriles in the 104 – 296 K temperature range. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(10), 1746-1752. <http://dx.doi.org/10.1021/jp031162v>.

Thái, D. T. (2008). *Cơ chế phản ứng hóa học hữu cơ*. Hà Nội: NXB Khoa học và kỹ thuật.

Trần, Q. T., & Nguyễn, T. M. H. (2011). Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa C_2H và C_2H_5CN , *Tạp chí Hoá học*, 49(6), 60-64.

Thaddeus, P., Gottlieb, C. A., Hjalmarson, A., Johansson, L. E. B., Irvine, W. M., Friberg, P., & Linke, R. A. (1985). Astronomical identification of the C_3H radical. *The Astrophysical Journal*, 294, L49-L53. <http://dx.doi.org/10.1086/184507>.

Willhite, C. C. (1981). Inhalational toxicology of acute exposure to aliphatic nitriles. *Clin Toxicol*, 18(8), 991-1003. <https://doi.org/10.3109/15563658108990329>.

Woon, D. E. (1995). A correlated ab initio study of linear carbon-chain radicals C_nH ($n = 2 - 7$). *Chemical Physics Letters*, 244(1-2), 45-52. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00906-k](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(95)00906-k).

Xie, H. B., Ding, Y. H., & Sun, C. C. (2006). Radical reaction $C_3H + NO$: A mechanistic study. *Journal of Computational Chemistry*, 27(5), 641-660. <https://doi.org/10.1002/jcc.20367>.

Yamamoto, S., Saito, S., Ohishi, M., Suzuki, H., Ishikawa, S. I., Kaifu, N., & Murakami, A. (1987). Laboratory and astronomical detection of the cyclic C_3H radical. *Astrophysical Journal, Part 2-Letters to the Editor*, 322, L55-L58. Research supported by the Inoue Foundation for Science and Japan Society for the Promotion of Science, 322, L55-L58. <http://dx.doi.org/10.1086/185036>.

Zhu, W. W., Jin, L., Cui, Z. H., Zhang, S. W., & Ding, Y. H. (2013). Understanding the oxidation of the tricarbon radical C_3H : A reaction pathway survey. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(23), 2506-2513. <https://doi.org/10.1002/qua.24490>.