

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT PHẢN ỨNG GIỮA GỐC PROPYNYLIDYNE VỚI PHÂN TỬ ACETIC ACID

Trần Quốc Trị^{1*} và Phạm Thị Kim Thoa^{2,3}

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

²Học viên cao học, Trường Đại học Đồng Tháp, Việt Nam

³Trường THCS và THPT Định An, huyện Gò Quao, Kiên Giang, Việt Nam

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

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 20/12/2024; Ngày nhận chỉnh sửa: 30/12/2024; Ngày duyệt đăng: 31/12/2024

Tóm tắt

Phản ứng của gốc propynylidyne (C_3H) và acetic acid (CH_3COOH) đã được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với phiếm hàm B3LYP sử dụng bộ hàm cơ sở 6-311++G(d,p). Bề mặt thế năng (PES) của hệ $C_3H + CH_3COOH$, cùng các thông số nhiệt động học cho các đường phản ứng đã được thiết lập và tính toán chi tiết. Kết quả tính 5 đường phản ứng cho biết sản phẩm của phản ứng này có thể là ($l-CCCH_2 + \dot{C}H_2COOH$), ($l-CCCH_2 + CH_3CO\dot{O}$), ($c-CCCH_2 + C H_2COOH$), ($c-CCCH_2 + CH_3CO\dot{O}$), ($C_3HCOOH + \dot{C}H_2$). Trong đó, sự tạo thành ($c-CCCH_2 + \dot{C}H_2COOH$) là thuận lợi nhất. Nghiên cứu này là một đóng góp cho sự hiểu biết thêm về khả năng phản ứng của gốc propynylidyne với phân tử nhỏ trong khí quyển và hóa học đốt cháy. Điều này giúp tăng hiểu biết về cơ chế phản ứng hóa học và có thể hướng dẫn cho việc thiết kế các phản ứng hóa học mới và hiệu quả hơn trong tương lai.

Từ khóa: Acetic acid, lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), propynylidyne, gốc tự do.

DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.14.2.2025.1437>

Trích dẫn: Trần, Q. T., & Phạm, T. K. T. (2025). Nghiên cứu lý thuyết phản ứng giữa gốc propynylidyne với phân tử acetic acid. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(2), 67-73. <https://doi.org/10.52714/dthu.14.2.2025.1437>.

Copyright © 2025 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

THEORETICALLY STUDYING THE REACTION BETWEEN PROPYNYLDIYNE RADICAL AND ACETIC ACID MOLECULE

Tran Quoc Tri^{1*} and Pham Thi Kim Thoa²

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

²Post-graduate student, Dong Thap University, Cao Lanh 870000, Vietnam

³Dinh An Secondary and High School, Go Quao district, Kien Giang province, Vietnam

*Tác giả liên hệ: Tran Quoc Tri, Email: tqtri@dthu.edu.vn

History article

Received: 20/12/2024; Received in revised form: 30/12/2024; Accepted: 31/12/2024

Abstract

The reaction of propynylidyne radical (C_3H) and acetic acid (CH_3COOH) was studied by density functional theory (DFT) with B3LYP functional using 6-311++G(d,p) basis set. The potential energy surface (PES) of the system $C_3H + CH_3COOH$, along with the thermodynamic parameters for the reaction paths were established and calculated in detail. The results of calculating 5 reaction paths possibly produced ($l\text{-}CCCH_2 + \dot{C}H_2COOH$), ($l\text{-}CCCH_2 + CH_3CO\dot{O}$), ($c\text{-}CCCH_2 + \dot{C}H_2COOH$), ($c\text{-}CCCH_2 + CH_3CO\dot{O}$), ($C_3HCOOH + \dot{C}H_3$). Of these, the formation of ($c\text{-}CCCH_2 + \dot{C}H_2COOH$) is the most favorable. This study provides the understanding of the reactivity of propynylidyne radicals with small molecules in the atmosphere and combustion chemistry. It increases the insights of the chemical reaction mechanism and may guide the design of new and more efficient chemical reactions in the future.

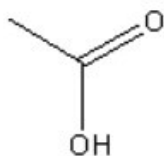
Keywords: Acetic acid, density functional theory (DFT), propynylidyne radical.

1. Giới thiệu

Acetic acid hay còn gọi là ethanoic là hợp chất hữu cơ điển hình của dãy đồng đẳng mono carboxylic acid. Acetic acid là nguyên liệu khởi đầu để tổng hợp nên nhiều sản phẩm như sợi vinyl acetate, sợi cellulose acetate, aldehyde acetic... Acetic acid gồm nhóm methyl ($-\text{CH}_3$) liên kết với nhóm carboxyl ($-\text{COOH}$) có công thức hoá học CH_3COOH (PubChem, 2024) và công thức cấu tạo là:



Cấu trúc 3D



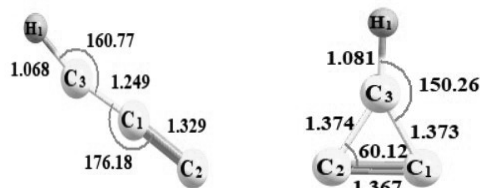
Cấu trúc 2D

Hình 1. Cấu trúc 3D và 2D của acetic acid

Cấu trúc tinh thể của acetic acid được xác định bằng tia X kỹ thuật nhiễu xạ và phương pháp sàng lọc có diện tích nhỏ nhất. Trong tinh thể, các phân tử acid được liên kết với nhau bằng liên kết hydrogen và lực tương tác Vanderwaals (Jones, 1956). Trong thế kỷ thứ VIII, Jabir Ibn Hayyan (Geber) là người đầu tiên cô đọng acetic acid từ giấm ăn bằng phương pháp chưng cất. Năm 1847, nhà hoá học Đức Hermann Kolbe lần đầu tiên đã tổng hợp acetic acid từ các vật liệu vô cơ. Năm 1910, hầu hết các acetic acid được sản xuất từ việc chưng cất gỗ từ sản phẩm trung gian là rượu chưng cất từ gỗ. Acetic acid được phát hiện trong nguồn Heimat phân tử lớn Sgr B2 bằng cách sử dụng Mạng Berkeley-Illinois-Maryland (BIMA) và Mạng Millimeter của Đài quan sát vô tuyến Caltech Owens Valley (OVRO) (David et al., 1997). Hàm thế năng liên phân tử đã được phát triển cho acetic acid ở định dạng OPLS bằng cách thực hiện mô phỏng Monte Carlo cho acetic acid lỏng ở 25°C và 100°C . Kết quả tính toán đã cung cấp thông tin về năng lượng và cấu trúc có giá trị (Briggs & cs., 1991). Nghiên cứu động học giữa CH_3COOH với $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}^+$ (Nguyễn & cs., 2018) và cơ chế phản ứng của acetic acid với Cl, OH (Singleton & cs., 1989; Stephan & cs., 1990), sự hình thành gốc acetyl trong đơn tinh thể acetic acid được chiếu xạ bằng quang phổ ESR (Na et al., 1994) đã được nghiên cứu.

Propynylidyne đã được tìm thấy ở khoảng không gian, trong đám mây tối đen giữa các vì sao và được công bố bởi Thaddeus và cộng sự (Thaddeus & cs., 1985). Hai dạng đồng phân của $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ đã được quan sát

thấy là dạng tuyến tính ($l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$) và dạng vòng ($c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$) trong các môi trường giữa các vì sao khác nhau (Ding & cs., 2001). Đồng phân dạng tuyến tính ($l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$) lần đầu tiên được phát hiện và nghiên cứu bằng quang phổ vi sóng trong phòng thí nghiệm (Thaddeus & cs., 1985) và đồng phân dạng vòng ($c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$) cũng được tìm thấy trong phòng thí nghiệm và trong không gian (Yamamoto & cs., 1987) với dạng vòng là ổn định nhất. Hai dạng cấu trúc của gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$.



$l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$

$c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$

Hình 2. Hai dạng cấu trúc 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)/augcc-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 JR Flores và FJ Gómez, 2001; $\text{C}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ của Hao Dong, Yi-Hong-Ding, Chia-Chung Sun, 2005; $\text{C}_3\text{H} + \text{NO}$ của Hong-Bin Xie, Yi-Hong Ding, Chia-Chung Sun, (Xie & cs., 2006); hay $\text{C}_3\text{H} + \text{O}_2$ của Zhu và cộng sự (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-OH, HCOOH (R: H, C_3H , C_2H_5 ,...) bởi Trần Quốc Trị và Nguyễn Thị Minh Huệ; nghiên cứu thực nghiệm bởi Nizamov, B., Leone, S.R... và các nhóm nghiên cứu khác (Trần & Nguyễn, 2011; Nizamov, & Leone, 2004). Do đó, nghiên cứu lý thuyết phản ứng của gốc propynylidyne ($\dot{\text{C}}_3\text{H}$) với acetic acid (CH_3COOH) là góp phần mở rộng hiểu biết về phản ứng của loại gốc C_nH này. Trong bài viết này chúng tôi trình bày các kết quả khảo sát phản ứng tách trực tiếp 4 nguyên tử hydrogen và phản ứng cộng tách trong phản ứng giữa gốc propynylidyne ($\dot{\text{C}}_3\text{H}$) với acetic acid (CH_3COOH).

2. Phương pháp tính

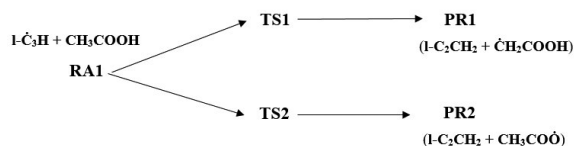
Trên cơ sở các tài liệu tham khảo các công trình nghiên cứu về cơ chế phản ứng, chúng tôi lựa chọn lý thuyết phiếm hàm mật độ với phiếm hàm B3LYP cùng bộ cơ sở 6-311++G(d,p) để thực hiện toàn bộ các tính toán. Các tính toán được tiến hành trên phần mềm Gaussian 09 (Trần & Trần, 2017; Foresman & Frisch, 2016), kết hợp các phần mềm hỗ trợ như: Gaussview 05 (Frisch & cs., 2009), 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 (Foresman & Frisch, 2016) 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, 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.

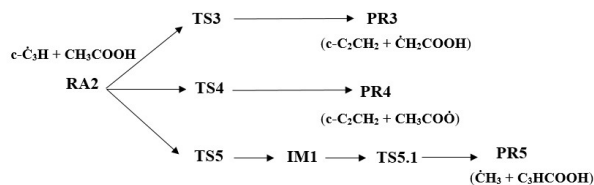
3. Kết quả và thảo luận

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

Các hướng phản ứng được khảo sát và mô tả chi tiết trong hình 3 và hình 4



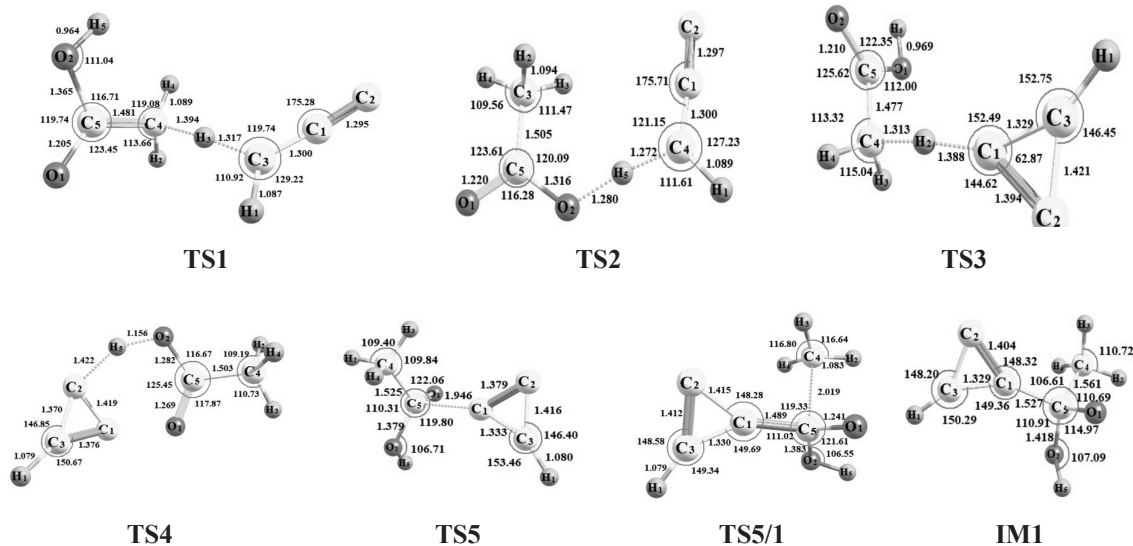
Hình 3. Sơ đồ phản ứng của gốc $l\text{-C}_3\text{H}$ và CH_3COOH



Hình 4. Sơ đồ phản ứng của gốc $c\text{-C}_3\text{H}$ và CH_3COOH

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 5 dưới đây:



Hình 5. 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

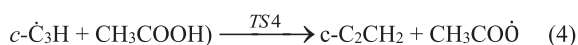
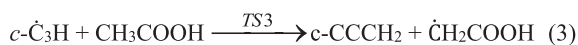
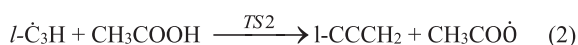
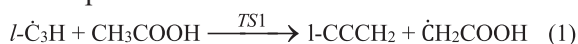
Giữa hai dạng đồng phân cấu tạo của gốc C_3H có sự khác biệt về năng lượng, quá trình đồng phân hóa thể hiện qua cân bằng: $l\text{-CCCH(g)} \rightleftharpoons c\text{-CH(CC)(g)}$ Sự chuyển hóa giữa hai đồng phân xuất hiện trạng

thái chuyển tiếp có năng lượng tương đối là 118,1 kJ/mol và mức năng lượng khác biệt giữa chúng là nhỏ và bằng 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 do hàng rào năng lượng tương đối cao (Trần & Tô, 2024). Mặt khác các thông số nhiệt động học của quá trình: $\Delta H^\circ = 1,8 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = -2,1 \text{ J/mol.K}$ và $\Delta G^\circ = 2,4 \text{ kJ/mol}$ cũng xác nhận khả năng đó (Trần & Tô, 2024).

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 trong phân tử CH_3COOH , bị tách ra với gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ tạo nên sản phẩm ($l\text{-CCCH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$). 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 $1,394 \text{ \AA}$, liên kết H-C mới đang hình thành là $1,317 \text{ \AA}$, độ nhiễu spin $S^2 = 0,77$ và hàng rào năng lượng là $25,7 \text{ kJ/mol}$. Khi hệ chất phản ứng trải qua trạng thái chuyển tiếp TS2, nguyên tử hydrogen được tách từ nhóm COOH của phân tử CH_3COOH tạo ra sản phẩm PR2 ($l\text{-CCCH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{O}}$). Liên kết O-H trong trạng thái chuyển tiếp TS2 là $1,280 \text{ \AA}$ bị đứt ra và liên kết H-C mới hình thành là $1,272 \text{ \AA}$. Khi so sánh với trạng thái chuyển tiếp TS1 cho thấy liên kết H-C mới hình thành ở đây hơi dài hơn ($1,317$ so với $1,272 \text{ \AA}$) và hàng rào năng lượng của phản ứng này là $56,5 \text{ kJ/mol}$ giá trị này cao 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 của nhóm CH_3 dễ hơn so với tách hydrogen trong nhóm COOH.

Trong phản ứng tách nguyên tử hydrogen tạo ra sản phẩm $c\text{-HCCCH}$ (sơ đồ 3) hệ chất trải qua trạng thái chuyển tiếp có năng lượng thấp hơn so với tạo thành sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ (sơ đồ 1). Trạng thái chuyển tiếp TS3 với sự tách H của CH_3COOH và liên kết với C_1 trong gốc $c\text{-C}_3\text{H}$ tạo thành sản phẩm PR3 ($c\text{-CCCH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$). Khoảng cách C-H trong trạng thái chuyển tiếp TS3 là $1,313 \text{ \AA}$ bị đứt ra và chuẩn bị hình thành liên kết $\text{C}_1\text{-H}$ của gốc $c\text{-C}_3\text{H}$ là $1,388 \text{ \AA}$ và sự phân li liên kết C-H của nhóm CH_3 . Hàng rào năng lượng của phản ứng này là $-23,8 \text{ kJ/mol}$. Ở trạng thái

chuyển tiếp TS4 ứng với sự tách nguyên tử H của nhóm COOH tạo thành sản phẩm PR4 ($c\text{-C}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{O}}$). Khoảng cách O-H trong trạng thái chuyển tiếp TS4 ứng với sự phân cắt và hình thành liên kết C-H là $1,156 \text{ \AA}$ và $1,422 \text{ \AA}$. Hàng rào năng lượng của phản ứng này là $7,0 \text{ kJ/mol}$. Kết quả tính bề mặt thế năng cho thấy theo sơ đồ (3) và (4) mức độ khác nhau của phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen H ở nhóm CH_3 so với tách ở nhóm COOH là có sự khác biệt cả về hàng rào năng lượng và năng lượng của toàn bộ quá trình. Cụ thể theo sơ đồ (3), hàng rào năng lượng là $37,0 \text{ kJ/mol}$ cao hơn $30,0 \text{ kJ/mol}$ ở sơ đồ (4). Trong khi đó, đường phản ứng (3) là phản ứng tỏa nhiệt, nhưng phản ứng (4) là phản ứng thu nhiệt. Sự khác biệt đó có thể được giải thích là do sự khác nhau về năng lượng liên kết C-H so với năng lượng liên kết O-H và sự khác nhau về cấu trúc hình học ở trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm phản ứng.

3.3.2. Phản ứng cộng - tách nhiều giai đoạn

Phản ứng cộng nhóm COOH vào gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ đồng thời tách gốc $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ tạo nên sản phẩm như sơ đồ sau:

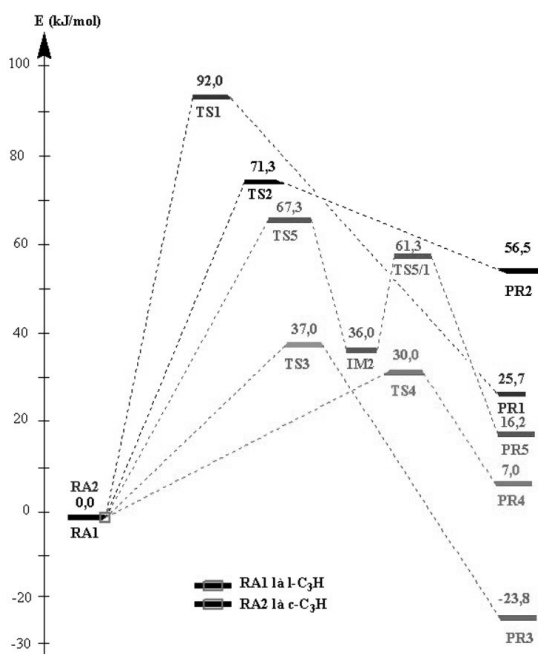


Phản ứng này xảy ra hai giai đoạn: Giai đoạn 1, từ chất phản ứng tạo thành sản phẩm trung gian IM1 thông qua trạng thái chuyển tiếp TS5. Giai đoạn này trạng thái chuyển tiếp TS5 C_1 trong gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ tấn công vào C_5 của nhóm COOH hình thành liên kết C-C là $1,946 \text{ \AA}$, hàng rào năng lượng $67,3 \text{ kJ/mol}$, có tần số ảo duy nhất là $i 456,75 \text{ cm}^{-1}$, độ nhiễu spin $S_2 = 0,76$ chứng tỏ có hình thành liên kết giữa gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ với C trong nhóm COOH của phân tử CH_3COOH có độ dài $1,527 \text{ \AA}$ tạo thành sản phẩm trung gian IM1 ($c\text{-C}_3\text{HC}(\text{OOH})\text{CH}_3$), có hàng rào năng lượng $36,0 \text{ kJ/mol}$ nên IM1 có thể có mặt trong sản phẩm của hệ.

Giai đoạn 2, sau khi IM1 được hình thành, liên kết $\text{C}_5\text{-C}_4$ trong IM1 dần cắt đứt, chuyển sang trạng thái chuyển tiếp TS5/1. Trạng thái chuyển tiếp TS5/1 liên kết $\text{C}_4\text{-C}_5$ bị đứt ra là $2,019 \text{ \AA}$, có hàng rào năng lượng là $61,3 \text{ kJ/mol}$, có một tần số ảo duy nhất là $i 460,97 \text{ cm}^{-1}$, và độ nhiễu spin $S_2 = 0,76$, ứng với sự cắt đứt liên kết $\text{C}_5\text{-C}_4$ từ sản phẩm trung gian IM1 thành sản phẩm $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ và $c\text{-CCHCCOOH}$, phản ứng này có hàng rào năng lượng $16,2 \text{ kJ/mol}$. Các thông số cấu trúc đã tối ưu hóa của TS5 và TS5/1 phù hợp với cấu trúc hình học của trạng thái chuyển tiếp.

Kết quả chi tiết bề mặt thế năng của 5 đường phản ứng được trình bày ở hình 6.

Từ những số liệu thu được của bề mặt thế năng của hệ phản ứng, kết hợp với quan điểm thuyết trạng thái chuyển tiếp của động hóa học chúng ta thấy, đường phản ứng PR3, PR4 có ưu thế hơn các đường phản ứng còn lại. Từ bề mặt thế năng, ta cũng biết được, các đường phản ứng 1, 2, 4, 5 là phản ứng thu nhiệt còn đường phản ứng 3 là phản ứng tỏa nhiệt. Kết quả tính toán này phù hợp với các nghiên cứu trước về khả năng phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen của đồng phân mạch vòng. Về mặt động học, khả năng xảy ra phản ứng trong hệ C₃H và CH₃COOH đã khảo sát có thể được sắp xếp theo thứ tự ưu tiên sau: PR4 > PR3 > PR5 > PR2 > PR1.



Hình 6. Bề mặt thế năng của các đường phản ứng giữa C₃H và CH₃COOH

3.3.3. Nhiệt động học của sự hình thành sản phẩm

Kết quả tính các tham số nhiệt động học ở điều kiện chuẩn cho tất cả các đường phản ứng được trình bày trong bảng 1

Bảng 1. Thông số nhiệt động học của 5 đường phản ứng

Đường phản ứng	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	ΔS_{298}^0 (J/mol.K)	ΔG_{298}^0 (kJ/mol)
PR1	23,9	14,3	25,6
PR2	53,4	7,2	57,2
PR3	-24,8	7,2	-21,2
PR4	4,7	0,5	10,5
PR5	19,4	8,8	22,7

Từ giá trị các thông số nhiệt động học của 5 đường phản ứng trong hệ C₃H và CH₃COOH ta thấy: đường phản ứng 3 có $\Delta G_{298}^0 < 0$ chứng tỏ phản ứng có thể xảy ra ở điều kiện chuẩn và $\Delta H_{298}^0 < 0$ nên phản ứng tỏa nhiệt. Bốn đường phản ứng 1, 2, 4, 5 là phản ứng thu nhiệt và không xảy ra ở điều kiện chuẩn, vì các phản ứng này đều có $\Delta H_{298}^0 > 0$, $\Delta S_{298}^0 > 0$ và $\Delta G_{298}^0 > 0$. Kết quả tính toán cũng cho phép dự đoán các phản ứng 1, 2, 4, 5 có thể xảy ra ở nhiệt độ cao hơn, trong khi đó phản ứng 3 ưu tiên ở nhiệt độ thấp.

Xét theo giá trị ΔG_{298}^0 , mức độ ưu tiên của các phản ứng có thể được sắp xếp theo thứ tự: PR3 > PR4 > PR5 > PR1 > PR2.

Đối chiếu kết quả tính bề mặt thế năng và tính nhiệt động học chỉ ra mức độ ưu tiên của các đường phản ứng trong hệ C₃H với CH₃COOH phù hợp tốt với nhau.

4. Kết luận

Trên cơ sở kết quả tính tối ưu hóa hình học và năng lượng đã xác định được các thông số cấu trúc như độ dài liên kết, góc liên kết, giá trị năng lượng, tần số dao động, năng lượng điểm không, các thông số nhiệt động học (ΔH_{298}^0 ; ΔS_{298}^0 và ΔG_{298}^0). Đã xây dựng bề mặt thế năng cho tất cả các đường phản ứng khảo sát. Có 5 sản phẩm có thể được hình thành, trong đó sản phẩm của đường phản ứng số 3 (c-CCCH₂ + CH₂COOH) là thuận lợi nhất cả về động học và nhiệt động học.

Dựa vào kết quả tính bề mặt thế năng có thể sắp xếp mức độ ưu tiên của các phản ứng xảy ra như sau: PR4 > PR3 > PR5 > PR2 > PR1. Dựa vào kết quả tính nhiệt động học mức độ ưu tiên của các phản ứng có thể được sắp xếp theo thứ tự: PR3 > PR4 > PR5 > PR1 > PR2. Như vậy, kết quả khảo sát trên bề mặt thế năng (phương diện động học) và tính nhiệt động học là phù hợp tốt với nhau, cho thấy đường phản ứng số 3 và 4 thuận lợi hơn.

Đã so sánh khả năng phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen ở nhóm CH₃ và COOH của gốc C₃H ở dạng mạch hở và mạch vòng cho thấy khả năng phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen ở đồng phân dạng vòng thuận lợi hơn dạng mạch hở. Đối với đồng phân mạch vòng, phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen trong nhóm CH₃ thuận lợi hơn về mặt nhiệt động học, trong nhóm COOH lại thuận lợi hơn về mặt động học.

Tài liệu tham khảo

- Briggs, J. M., Nguyen, T. B., & Jorgensen, W. L. (1991). Monte Carlo simulations of liquid acetic acid and methyl acetate with the OPLS potential functions. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(8), 3315-3322. <https://doi.org/10.1021/j100161a065>.
- Ding, H., Pino, T., Güthe, F., & Maier, J. P. (2001). Gas phase electronic spectrum of C₃H in the visible. *The Journal of Chemical Physics*, 115(15), 6913-6919.
- Dong, H., Ding, Y. H., & Sun, C. C. (2005). Radical-molecule reaction C₃H+ H₂O: 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+ C₃H reaction: Potential energy surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(45), 10384-10392. <https://doi.org/10.1021/jp011532k>.
- Frisch, A., Hratchian, H. P., Dennington li R. D., Keith, T. A., Millam, J., Nielsen, A. B., Holder, A. J., and Hiscocks, J. (2009). *GaussView 5.0 Reference Gaussian*. Inc. Walling.
- Foresman J. B., and Frisch, E. (2016). *Exploring chemistry with electronic structure methods, 3rd Edition*, Gaussian. Inc, Wallingford, CTUSA.
- Jones, R. E. (1956). *The crystal structure of acetic acid*. University of California Radiation Laboratory.
- Hu, N., & Green, S. A. (2014). Acetyl radical generation in cigarette smoke: Quantification and simulations. *Atmospheric Environment*, 95, 142-150.
- Koch, S., & Moortgat, G. K. (1990). Rate and mechanism of the reaction Cl + CH₃COOH. *Chemical Physics Letters*, 173(5-6), 531-536.
- Mehring, D. M., Snyder, L. E., Miao, Y., & Lovas, F. J. (1997). Detection and confirmation of interstellar acetic acid. *The Astrophysical Journal*, 480(1), L71. <https://doi.org/10.1086/310612>.
- Nguyễn, T. K. G., Trần, T. H. Y., Nguyễn, H. T., Nguyễn, T. H., Cao, T. H., Lê, V. C., & Vũ, N. D. (2018). Động học hình thành CH₃COOH từ phản ứng CH₃COOH + H₂O₂ trong sự có mặt của ion H⁺. *Tạp chí Hóa học*, 34(2) 91-95.
- Nizamov, B., & Leone, S. R. (2004). Kinetics of C₃H reactions with hydrocarbons and nitriles in the 104- 296 K temperature range. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(10), 1746-1752.
- PubChem, (2024). *Acetic acid*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/176>.
- Singleton, D. L., Paraskevopoulos, G., & Irwin, R. S. (1989). Rates and mechanism of the reactions of hydroxyl radicals with acetic, deuterated acetic, and propionic acids in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 111(14), 5248-5251.
- Thaddeus, P., Gottlieb, C. A., Hjalmarson, A., Johansson, L. E. B., Irvine, W. M., Friberg, P., & Linke, R. A. (1985). Astronomical identification of the C₃H radical. *Astrophysical Journal, Part 2-Letters to the Editor (ISSN 0004-637X)*, 294, L49-L53.
- Trần, Q. T., & Nguyễn, T. M. H. (2011). Khảo sát lý thuyết khả năng phản ứng trong pha khí giữa C₂H và HCOOH. *Tạp chí Hoá học*, 49(2ABC), 345-351.
- Trần, Q. T., & Tô, Q. V. (2024). Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa gốc propynylidyne (C₃H) và phân tử propanenitrile (C₂H₅CN). *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 13(2), 91-98. <https://doi.org/10.52714/dthu.13.2.2024.1238>.
- Xie, H. B., Ding, Y. H., & Sun, C. C. (2006). Radical reaction C₃H+NO: A mechanistic study. *Journal of Computational Chemistry*, 27(5), 641-660. <https://doi.org/10.1002/jcc.20367>.
- Zhu, W. W., Jin, L., Cui, Z. H., Zhang, S. W., & Ding, Y. H. (2013). Understanding the oxidation of the tricarbon radical C₃H: A reaction pathway survey. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(23), 2506-2513. <https://doi.org/10.1002/qua.24490>.
- Yamamoto, S., Saito, S., Ohishi, M., Suzuki, H., Ishikawa, S. I., Kaifu, N., & Murakami, A. (1987). Laboratory and astronomical detection of the cyclic C₃H radical. *Astrophysical Journal, Part 2-Letters to the Editor (ISSN 0004-637X)*, vol. 322, Nov. 1, 1987, p. L55-L58. *Research supported by the Inoue Foundation for Science and Japan Society for the Promotion of Science.*, 322, L55-L58.