



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.14.02S.2025.1646>

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG GIỮA GỐC PROPYNYLIDYNE VỚI PHÂN TỬ PHOSPHINE BẰNG LÝ THUYẾT PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Trần Quốc Trị^{1*} và Phan Thị Mỹ Duyên^{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 Cao đẳng Sư phạm Kiên Giang, An Giang, Việt Nam

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

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 21/9/2025; Ngày nhận chỉnh sửa: 06/10/2025; Ngày duyệt đăng: 07/10/2025

Tóm tắt

Cơ chế phản ứng của gốc propynylidyne ($\dot{C}_3H$) và phosphine (PH_3) 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 $\dot{C}_3H + PH_3$ đã được thiết lập. Các thông số nhiệt động học, hằng số tốc độ của các đường phản ứng đã được tính toán chi tiết. Kết quả tính toán cho biết sản phẩm của phản ứng này có thể là ($l\text{-}CCCH_2 + \dot{P}H_2$), ($l\text{-}H_2PCCCH_2$), ($l\text{-}HCCCHPH_2$), ($c\text{-}C_3H_2 + \dot{P}H_2$), ($c\text{-}H_2PC_3H_2$). Tuy nhiên, sự tạo thành ($l\text{-}PH_2CCCH_2$) là thuận lợi nhất. Bên cạnh đó, kết quả tính toán cũng cho thấy sự tạo thành sản phẩm ($l\text{-}CCCH_2$) và ($c\text{-}C_3H_2$) từ hệ $\dot{C}_3H + PH_3$ dễ dàng hơn sự tạo thành các sản phẩm này từ hệ $\dot{C}_3H + NH_3$. Nghiên cứu này là một đóng góp cho sự hiểu biết thêm về khả năng phản ứng của gốc propynylidyne với các phân tử nhỏ trong khí quyển và hóa học đốt cháy.

Từ khóa: Cơ chế phản ứng, gốc propynylidyne, lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), phosphine.

Trích dẫn: Trần, Q. T., & Phan, T. M. D. (2025). Nghiên cứu phản ứng giữa gốc propynylidyne với phân tử phosphine bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(02S), 22-33. <https://doi.org/10.52714/dthu.14.02S.2025.1646>

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

REACTION MECHANISM OF THE PROPYNYLIDENE RADICAL WITH PHOSPHINE: A DENSITY FUNCTIONAL THEORY INVESTIGATION

Tran Quoc Tri ^{1*} and Phan Thi My Duyen^{2,3}

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

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

³*Kien Giang Teacher Training College, An Giang province, Vietnam*

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

History article

Received: 21/9/2025; Received in revised form: 06/10/2025; Accepted: 07/10/2025/10/2025

Abstract

The reaction mechanism of propynylidyne radical ($\dot{\text{C}}_3\text{H}$) and phosphine (PH_3) was studied by using density functional theory with B3LYP functional using 6-311++G(d,p) basic set. The potential energy surface (PES) for the $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ and PH_3 system was established. The thermodynamic parameters and the reaction rate constants were calculated in detail. Calculated results indicate that products of this reaction can be ($l\text{-CCCH}_2 + \dot{\text{P}}\text{H}_2$), ($l\text{-H}_2\text{PCCCH}_2$), ($l\text{-HCCCHPH}_2$), ($c\text{-C}_3\text{H}_2 + \dot{\text{P}}\text{H}_2$), ($c\text{-H}_2\text{PC}_3\text{H}_2$). However, the formation of ($l\text{-PH}_2\text{CCCH}_2$) is the most favorable. In addition, the results also indicate that the formation of ($l\text{-CCCH}_2$) and ($c\text{-C}_3\text{H}_2$) from $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ and PH_3 system is easier than that from $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ and NH_3 system. This study contributes to understanding the reaction mechanisms of the propynylidyne radical with many small radicals and molecules in the atmosphere and combustion chemistry.

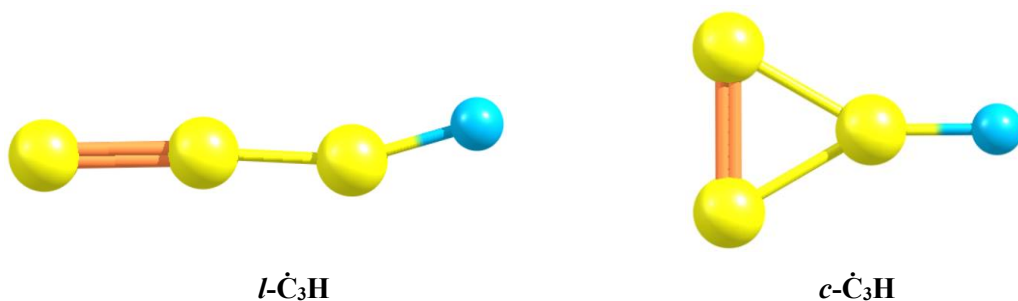
Keywords: *phosphine, propynylidyne radical, potential energy surface (PES), reaction mechanism.*

1. Giới thiệu

Phosphine là hợp chất vô cơ điển hình của nhóm pnictogen trihydride (AH_3), với A là các nguyên tố thuộc nhóm VA (Greenwood & Earnshaw, 1997). Phân tử phosphine gồm một nguyên tử phosphorus (P) liên kết với ba nguyên tử hydrogen (H) theo cấu trúc hình tháp tam giác. Trong đó, nguyên tử P vẫn còn electron chưa tham gia liên kết.

Cấu trúc tinh thể của phosphine được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và các phép đo quang phổ hồng ngoại. Trong PH_3 , các liên kết P–H hầu như hoàn toàn là $\sigma(P) - \sigma(H)$ và orbital phosphorus 3s đóng góp rất ít vào liên kết PH. Vì lý do này, cặp đơn độc trên P chủ yếu được hình thành bởi orbital 3s của phosphorus (Heckmann & Fluck, 1972). Góc liên kết HPH giữa các nguyên tử trong phosphine nhỏ hơn so với góc HNH trong amonia (NH_3) do hiệu ứng cặp electron tự do trên nguyên tử phosphorus. Các phân tử PH_3 liên kết yếu với nhau thông qua lực Van der Waals, do không có khả năng tạo liên kết hydrogen mạnh như NH_3 . Do vậy, PH_3 ít phân cực và kém bền. Nó dễ dàng phản ứng với các tác nhân oxy hóa hoặc các tác nhân có khả năng phản ứng cao (Trần, 2011). Phosphine được phát hiện lần đầu vào đầu thế kỷ XIX trong các nghiên cứu về khí sinh học. Sau đó, nghiên cứu thực nghiệm về sự suy giảm của phosphine trong điều kiện dư O (Hamilton & Murrells, 1985) và cơ chế phản ứng của PH_3 với N, $(CH_3)_3CO$ (Cardedino & cs., 2003; Lee & Choo, 1986) đã cung cấp thông tin có giá trị về hằng số tốc độ phản ứng và sự tạo thành các sản phẩm. Cơ chế phản ứng của PH_3 với CF_2 , H, C_2H (Hou & cs., 2005; Yu & cs., 1999; Nguyễn & cs., 2011) cũng đã được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ B3LYP/6-311++G(3df,2p) và các cấp độ tính cao hơn như UQCISD/6-311+G**, UCCSD(T)/6-311++G(3df,2p), aug-cc-pVTZ. Kết quả cho thấy PH_3 có khả năng phản ứng cao và đa dạng.

Propynylidyne ($\dot{C}_3H$) là một sản phẩm phản ứng quan trọng trong phản ứng liên quan đến sự phát triển của chuỗi carbon trong các đám mây giữa các vì sao và các lớp vỏ quanh sao. $\dot{C}_3H$ cung cấp con đường chủ yếu cho sự hình thành C_4H^+ và các gốc $\dot{C}_nH$ ($n > 3$). Gốc $\dot{C}_3H$ phản ứng với C^+ tạo thành C_4^+ , C_4^+ phản ứng với H_2 tạo ra phần lớn C_4H^+ , C_4H^+ lại cần thiết cho việc phát triển chuỗi carbon bậc cao hơn (Woon, 1995). Sau những khám phá này, các gốc monohydride chuỗi carbon lớn hơn lên đến $\dot{C}_8H$ đã được xác định trong các đám mây giàu carbon (Dutrey & cs., 1997). Hai dạng đồng phân của $\dot{C}_3H$ đã được quan sát thấy trong nhiều môi trường liên sao khác nhau, đó là dạng mạch hở (*l*- $\dot{C}_3H$) và mạch vòng (*c*- $\dot{C}_3H$). Dạng *l*- $\dot{C}_3H$ lần đầu tiên được tìm thấy và nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ trong phòng thí nghiệm vào năm 1985 (Thaddeus & cs., 1985), và sau đó được xác định trong không gian cùng năm (Irvine & cs., 1985). Tương tự như vậy, *c*- $\dot{C}_3H$ được phát hiện trong phòng thí nghiệm và được tìm thấy trong không gian vào năm 1987 (Yamamoto & cs., 1987). Gốc $\dot{C}_3H$ cũng xuất hiện trong sự đốt cháy nhiên liệu giàu hydrocarbon. Trong đó, đồng phân dạng vòng là ổn định nhất (Loison & cs., 2017; Turner & cs., 2000). Hai dạng cấu trúc của gốc propynylidyne:



Hình 1. Hai dạng cấu trúc của gốc propynylidyne

Gốc C_3H được xem là một dạng mạch carbon thú vị trong chuỗi C_nH được phát hiện trong không gian. Vì thế, đã có nhiều công trình cả lý thuyết và thực nghiệm nghiên cứu về gốc này. Phản ứng của gốc C_3H với các phân tử chất vô cơ những năm gần đây đã được nhiều nhóm nghiên cứu như $\text{C}_3\text{H} + \text{S}$ (Flores & Golmez, 2001), $\text{C}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (Dong & *cs.*, 2005), $\text{C}_3\text{H} + \text{NO}$ (Xie & *cs.*, 2006), $\text{C}_3\text{H} + \text{O}_2$ (Zhu & *cs.*, 2013), $\text{C}_3\text{H} + \text{NH}_3$ (Nguyễn, 2024) bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ B3LYP/6-311++G(d,p) và các cách tính ở mức 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. Kết quả của các nghiên cứu này đóng góp đáng kể cho sự hiểu biết về gốc C_3H trong quá trình đốt cháy và không gian giữa các vì sao. Mặt khác, gốc ethynyl (C_2H) – một điển hình của dãy gốc tự do C_nH được sinh ra trong quá trình đốt cháy hóa học - cũng đã được nghiên cứu kỹ lưỡng cả bằng thực nghiệm và lý thuyết. Phản ứng của C_2H với các hợp chất R-CN, R-OH, XH_3 (X: P, N), HCOOH (R: H, CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\ldots$) đã được nghiên cứu lý thuyết bởi Trần Quốc Trị và Nguyễn Thị Minh Huệ (2011); nghiên cứu thực nghiệm bởi Nizamov, B., Leone, S. và các nhóm nghiên cứu khác (Trần & Nguyễn, 2011; Nizamov, & Leone, 2004). Do đó, nghiên cứu lý thuyết phản ứng của gốc propynylidyne (C_3H) với phosphine (PH_3) 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 nguyên tử hydrogen và phản ứng cộng tách đồng thời trong phản ứng giữa gốc propynylidyne với phân tử phosphine.

2. Phương pháp tính

Cấu trúc hình học của các chất phản ứng (RA), các trạng thái chuyển tiếp (TS) và các sản phẩm (PR) đều được tối ưu hoá bằng 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, độ nhậm spin (S^2) và toạ độ thực (IRC) 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, tính được hằng số tốc độ 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. Các tính toán được thực hiện trên phần mềm Gaussian 09, kết hợp các phần mềm hỗ trợ như: Gaussview 05, Chemcraft, Chemoffice.

3. Kết quả và thảo luận

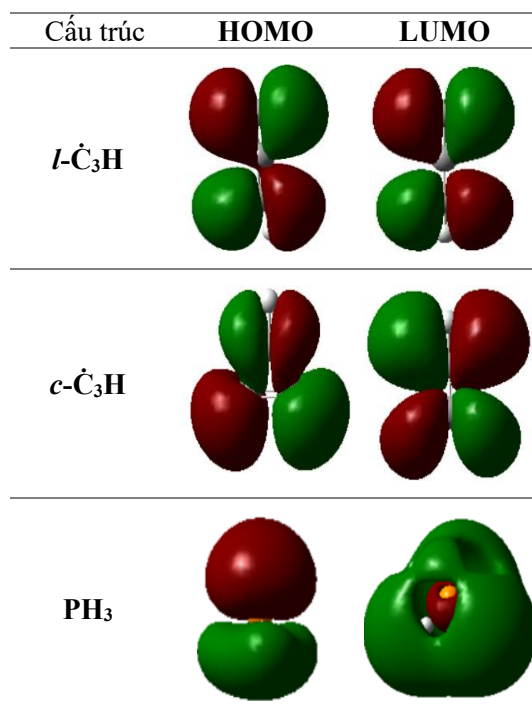
3.1. Dự đoán khả năng phản ứng

Để sơ bộ dự đoán hướng phản ứng trong hệ C_3H và PH_3 , việc tính năng lượng của các orbital phân tử (MO) được thực hiện, kết quả chi tiết trong bảng 1:

Bảng 1. Giá trị năng lượng của HOMO và LUMO ở B3LYP/6-311++G(d,p)

	E (HOMO) (eV)	E (LUMO) (eV)	ΔE (LUMO-HOMO) (eV)
$l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$	-8,71 (HOMO α)	-4,35 (LUMO α)	$l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}(\alpha) - \text{PH}_3$ 3,27
	-8,44 (HOMO β)	-4,08 (LUMO β)	$l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}(\beta) - \text{PH}_3$ 3,54
$c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$	-7,62 (HOMO α)	-1,90 (LUMO α)	$c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}(\alpha) - \text{PH}_3$ 5,72
	-7,35 (HOMO β)	-1,63 (LUMO β)	$c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}(\beta) - \text{PH}_3$ 3,27
PH_3	-7,62	-0,27	$\text{PH}_3 - l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}(\alpha)$ 8,44
			$\text{PH}_3 - l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}(\beta)$ 8,17
			$\text{PH}_3 - c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}(\alpha)$ 7,35
			$\text{PH}_3 - c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}(\beta)$ 7,08

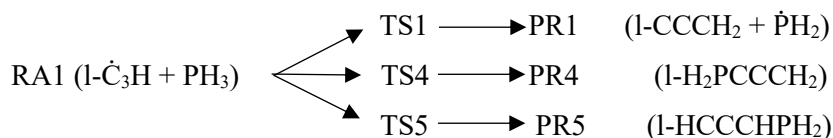
Theo lý thuyết orbital phân tử biên (FMO) do Kenichi Fukui đề xuất, sự tương tác giữa orbital HOMO của chất cho electron và LUMO của chất nhận electron là yếu tố quyết định hướng dịch chuyển electron, đặc biệt khi ΔE giữa các orbital này là nhỏ nhất (Fukui, 1982). Kết quả tính cho thấy, giá trị ΔE thấp nhất ứng với mức năng lượng LUMO α của *l*- $\dot{C}_3H$ và HOMO của PH_3 , LUMO β của *c*- $\dot{C}_3H$ và HOMO của PH_3 . Do đó, trong hệ phản ứng mật độ electron sẽ dịch chuyển từ phân tử PH_3 sang gốc $\dot{C}_3H$ để bảo hòa trạng thái hóa trị. Kết quả này phù hợp với khả năng hình thành liên kết sigma trong sự hình thành các sản phẩm quan trọng của phản ứng trong hệ này. Hình ảnh các orbital biên được biểu diễn trong hình 2.



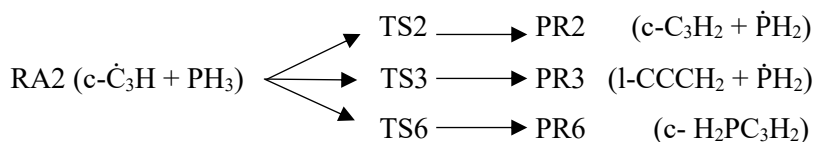
Hình 2. Hình ảnh các HOMO và LUMO của $\dot{C}_3H$ và PH_3

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 đồng phân dạng *l*- $\dot{C}_3H$ và PH_3

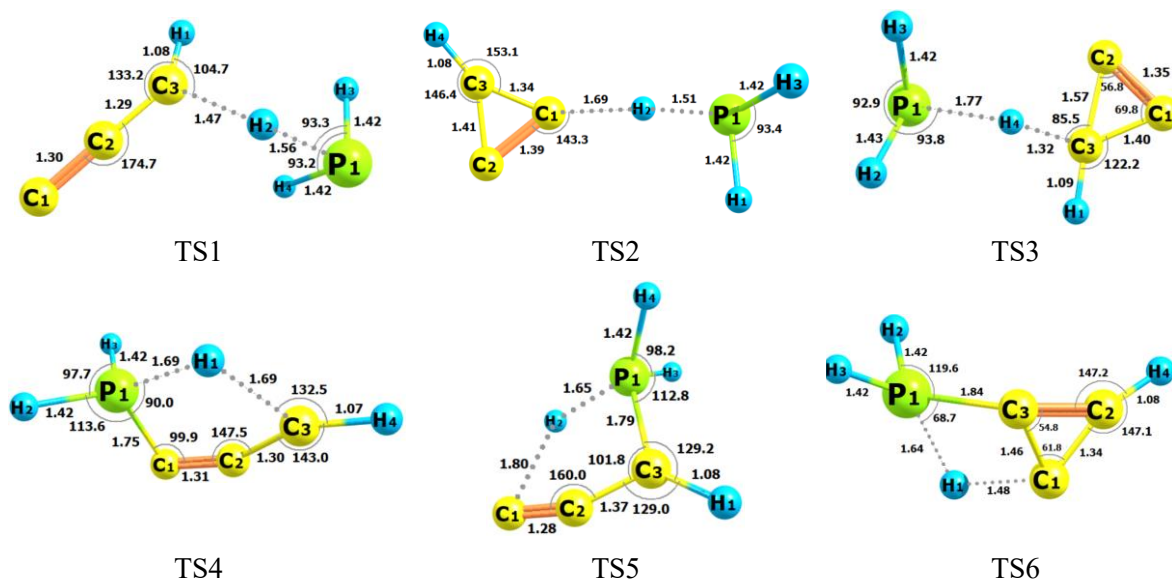


Hình 4. Sơ đồ phản ứng của đồng phân dạng *c*- $\dot{C}_3H$ và PH_3

3.2. Cấu trúc hình học của trạng thái chuyển tiếp

Cấu trúc hình học của trạng thái chuyển tiếp (TS) đã được tính toán chi tiết và đã được

thể hiện trong hình 5:



Hình 5. Cấu trúc hình học của TS

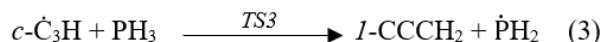
[Độ dài liên kết (Å), góc liên kết (°), dấu chấm thay cho dấu phẩy chỉ phần thập phân]

3.3. Kết quả tính toán

Giữa hai dạng đồng phân cấu tạo của gốc $\dot{C}_3H$ có sự khác biệt về năng lượng, quá trình đồng phân hóa thể hiện qua cân bằng: $l\text{-CCCH}(g) \rightleftharpoons c\text{-CH}(\text{CC})(g)$. Mức năng lượng khác biệt giữa chúng là nhỏ và bằng 4,6 kJ/mol (Trần & Tô, 2024). 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).

3.3.1. Phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen

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



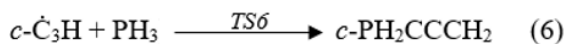
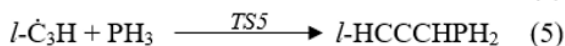
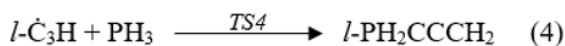
Trong phản ứng tách hydrogen theo sơ đồ (1), nguyên tử carbon C^3 chứa electron độc thân trong $l\text{-}\dot{C}_3H$ tấn công vào một nguyên tử hydrogen trong phân tử PH_3 làm cho nguyên tử H bị tách ra tạo $\dot{P}H_2$. Nguyên tử H vừa bị tách ra liên kết với gốc $\dot{C}_3H$ tạo nên $l\text{-CCCH}_2$. Ở đường phản ứng này, hệ chất phản ứng phải đi qua trạng thái chuyển tiếp TS1. Tại đây, độ dài một liên kết P-H trong phân tử PH_3 dần bị đứt ra là 1,56 Å, liên kết H-C mới đang hình thành là 1,47 Å. Cấu trúc của TS1 có một tần số dao động ảo duy nhất là $i1859,14\text{ cm}^{-1}$, độ nhiễm spin $S^2 = 0,77$. Hàng rào năng lượng của phản ứng là 27,2 kJ/mol.

Để tạo sản phẩm PR2 ($c\text{-C}_3H_2 + \dot{P}H_2$), nguyên tử carbon C^1 trong $c\text{-}\dot{C}_3H$ tấn công vào một nguyên tử H trong PH_3 và liên kết với nguyên tử H này để tạo $c\text{-C}_3H_2$. Hệ chất trải qua trạng thái chuyển tiếp TS2 có năng lượng là 9,6 kJ/mol – năng lượng này thấp hơn so với sự tạo thành sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ trong sơ đồ (1). Khoảng cách P-H đang bị đứt ra trong trạng thái chuyển tiếp TS2 là 1,51 Å và liên kết $C^2\text{-H}$ chuẩn bị hình thành với gốc $c\text{-}\dot{C}_3H$ là 1,69 Å. Tần số dao động ảo duy nhất của TS2 là $i373,4041\text{ cm}^{-1}$, độ nhiễm spin $S^2 = 0,76$. Trong sơ

đồ (3), nguyên tử C³ đang chứa liên C-H của gốc *c*-C₃H tấn công vào nguyên tử H của PH₃. Hệ phản ứng đi qua trạng thái chuyển tiếp TS3, khoảng cách P-H đang bị đứt ra là 1,77 Å và liên kết C³-H đang được hình thành là 1,32 Å. Tần số dao động ảo duy nhất của TS3 là $i1528,3097\text{ cm}^{-1}$, độ nhiễm spin $S^2 = 0,76$. Khi so sánh với trạng thái chuyển tiếp TS2 cho thấy liên kết P-H đang bị đứt ở đây dài hơn (1,77 so với 1,51 Å) và liên kết C-H đang hình thành ở đây ngắn hơn (1,32 so với 1,69 Å). Sản phẩm PR3 thu được do sự phá vỡ cấu trúc mạch vòng từ chất tham gia để hình thành một cấu trúc mới mạch hở và một gốc tự do (*l*-CCCH₂ + $\dot{\text{P}}\text{H}_2$) tương tự như PR1. Hàng rào năng lượng của phản ứng này rất lớn 133,7 kJ/mol. Căn cứ vào giá trị hàng rào năng lượng, phản ứng tách hydrogen từ vị trí C³ của gốc *c*-C₃H diễn ra khó khăn hơn rất nhiều so với tách hydrogen từ vị trí C¹.

3.3.2. Phản ứng cộng – tách đồng thời

Phản ứng cộng tách đồng thời giữa phân tử PH₃ và gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ tạo thành sản phẩm theo sơ đồ sau:



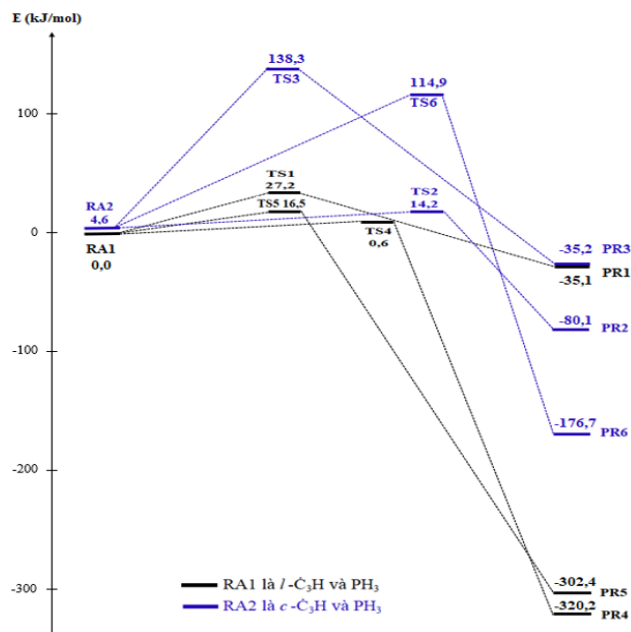
Các phản ứng này là phản ứng một giai đoạn, từ chất phản ứng đến tạo thành sản phẩm đi qua trạng thái chuyển tiếp TS4, TS5, TS6 mà không qua giai đoạn hình thành phức hoặc tạo sản phẩm trung gian.

Để hình thành sản phẩm PR4 theo sơ đồ (4), các chất ban đầu đi qua trạng thái chuyển tiếp TS4. Trạng thái chuyển tiếp TS4 được hình thành do sự cộng nguyên tử P vào C¹ của gốc *l*-C₃H đồng thời với sự cắt nguyên tử H¹ của PH₃. Khoảng cách P-H¹ trong TS4 là 1,69 Å, với $i1362,6959\text{ cm}^{-1}$ là tần số dao động ảo duy nhất, độ nhiễm spin $S^2 = 0,77$. Hàng rào năng lượng của phản ứng là 0,6 kJ/mol. Trong sơ đồ (5), sự tạo thành sản phẩm PR5 từ chất ban đầu đi qua trạng thái chuyển tiếp TS5. Ở TS5 có sự chuyển vị để hình thành liên kết C-P, nguyên tử P cộng vào C³ liên kết với H của gốc *l*-C₃H đồng thời với sự cắt H² của PH₃. Khoảng cách P-H₂ trong TS5 đang bị đứt ra là 1,65 Å. Tần số dao động ảo duy nhất của TS5 là $i1252,3301\text{ cm}^{-1}$ và độ nhiễm spin $S^2 = 0,76$. Hàng rào năng lượng của phản ứng là 16,5 kJ/mol. Căn cứ vào giá trị hàng rào năng lượng, phản ứng cộng tách đồng thời có sự hình thành liên kết C-P từ vị trí C³ của gốc *l*-C₃H không dễ so với sự hình thành liên kết C-P từ vị trí C¹.

Trong sơ đồ (6), phản ứng cộng tách đồng thời của gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ dạng mạch vòng với PH₃ đi qua trạng thái chuyển tiếp TS6 để hình thành sản phẩm PR6. Ở TS6, nguyên tử P được cộng vào C³ không liên kết với H để hình thành liên kết C³-P đồng thời với sự cắt H¹ từ PH₃. Khoảng cách của liên kết P-H¹ đang bị đứt là 1,64 Å, với $i1341,0364\text{ cm}^{-1}$ là tần số dao động ảo duy nhất và độ nhiễm spin S^2 là 0,76. Hàng rào năng lượng của phản ứng rất cao 110,3 kJ/mol cho thấy phản ứng rất khó xảy ra.

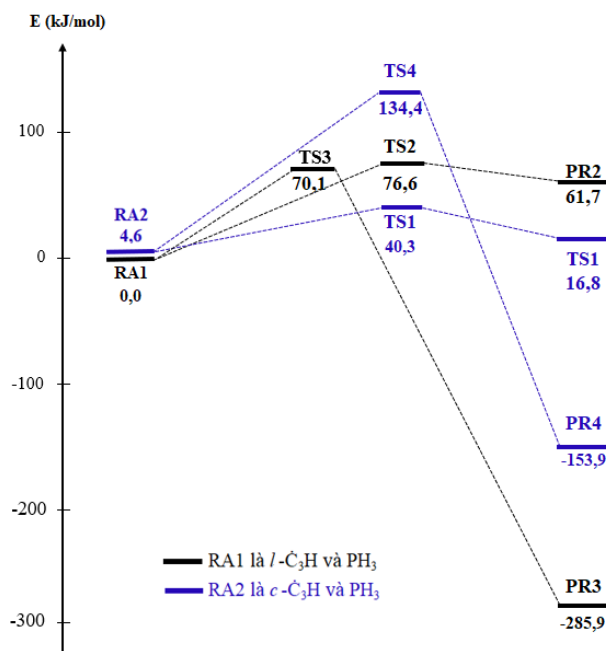
Kết quả chi tiết bề mặt thế năng của 6 đường phản ứng được trình bày ở hình 6.

Bề mặt thế năng cho chúng ta biết cả 6 đường phản ứng đều là phản ứng tỏa nhiệt. Từ các 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 các đường phản ứng tạo sản phẩm PR2, PR4, PR5 chiếm ưu thế hơn các đường phản ứng còn lại. Kết quả tính toán này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về khả năng phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen của đồng phân mạch vòng ở vị trí C¹ và khả năng phản ứng cộng tách đồng thời của đồng phân mạch thẳng. Về mặt động học, khả năng xảy ra của các phản ứng trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và PH₃ đã được khảo sát có thể được xếp theo thứ tự như sau: PR4 > PR2 > PR5 > PR1 > PR6 > PR3.



Hình 6. Bề mặt thế năng của các đường phản ứng giữa $\dot{C}_3H$ và PH_3

Một kết quả khác cần được quan tâm là so sánh khả năng phản ứng cũng như các sản phẩm có thể được tạo ra trong phản ứng giữa NH_3 (cũng là một hợp chất trong nhóm pnictogen trihydride) và PH_3 với $\dot{C}_3H$. Bề mặt thế năng của các đường phản ứng trong hệ $\dot{C}_3H$ với NH_3 được hiển thị ở hình 7.



Hình 7. Bề mặt thế năng của các đường phản ứng giữa $\dot{C}_3H$ và NH_3

Theo kết quả tính của Nguyễn Ngọc Tuyết (2024), phản ứng của $\dot{C}_3H$ với NH_3 tạo thành các sản phẩm như sau: PR1 ($c-C_3H_2 + \dot{N}H_2$), PR2 ($l-CCCH_2 + \dot{N}H_2$), PR3 ($l-C_2HCCNH_2$) và PR4 ($c-C_3H_2NH_2$). Các kết quả tính về phản ứng tách hydrogen giữa $\dot{C}_3H$ với NH_3 tạo ra sản

phẩm $l\text{-CCCH}_2$ với hàng rào năng lượng là 76,6 kJ/mol và tạo ra sản phẩm $c\text{-C}_3\text{H}_2$ với hàng rào năng lượng là 40,3 kJ/mol. Trong khi đó phản ứng giữa $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ với PH_3 tạo thành sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ có hàng rào năng lượng là 27,2 kJ/mol và sản phẩm $c\text{-C}_3\text{H}_2$ có hàng rào năng lượng là 9,7 kJ/mol (Nguyễn, 2024). Điều này cho thấy việc tạo thành sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ và $c\text{-C}_3\text{H}_2$ trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{PH}_3$ dễ dàng hơn so với hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{NH}_3$. Hàng rào năng lượng trong phản ứng cộng tách đồng thời giữa $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ với NH_3 thấp hơn so với giữa $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ với NH_3 (70,1 so với 134,4 kJ/mol), cho thấy phản ứng này xảy ra thuận lợi hơn trong hệ $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{NH}_3$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{PH}_3$.

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 2.

Bảng 2. Thông số nhiệt động học của 6 đường phản ứng

Đường phản ứng	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	ΔS_{298}^0 (J/mol.K)	ΔG_{298}^0 (kJ/mol)
PR1	-36,4	1,9	-37,0
PR2	-85,2	-5,2	-83,7
PR3	-38,3	3,9	-39,4
PR4	-326,8	-151,6	-283,9
PR5	-309,5	-154,7	-265,7
PR6	-186,5	-159,3	-141,4

Từ giá trị các thông số nhiệt động học của sáu đường phản ứng trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và PH_3 đều là phản ứng tỏa nhiệt và có khả năng xảy ra ở điều kiện chuẩn, vì các phản ứng này đều có $\Delta H_{298}^0 < 0$ và $\Delta G_{298}^0 < 0$. Kết quả tính toán cũng cho phép dự đoán các phản ứng 2, 4, 5, 6 có $\Delta S_{298}^0 < 0$ nên ưu tiên xảy ra ở nhiệt độ thấp, trong khi phản ứng 1 và 3 có thể xảy ra ở mọi nhiệt độ. Theo giá trị ΔG_{298}^0 , mức độ ưu tiên của các phản ứng có thể được sắp xếp theo thứ tự: $\text{PR4} > \text{PR5} > \text{PR6} > \text{PR2} > \text{PR3} > \text{PR1}$. 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 $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và PH_3 có sự khác biệt: sản phẩm PR5, PR6 ưu tiên hơn PR2 và sản phẩm PR3 ưu tiên hơn PR1.

Khi xét giá trị thông số nhiệt động học của sự tạo thành sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ và $c\text{-C}_3\text{H}_2$ của hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{NH}_3$ (Nguyễn, 2024) và hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{PH}_3$ được thống kê trong bảng 3 (cả hai hệ chất này được nghiên cứu cùng phương pháp, cùng phiếm hàm và cùng bộ hàm cơ sở).

Bảng 3. Thông số nhiệt động học của sự tạo thành sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ và $c\text{-CCCH}_2$ của hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{NH}_3$ và hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{PH}_3$

Hệ chất	Sản phẩm	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	ΔS_{298}^0 (J/mol.K)	ΔG_{298}^0 (kJ/mol)
$\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và NH_3	$l\text{-CCCH}_2$	61,1	-0,8	61,3
	$c\text{-C}_3\text{H}_2$	12,3	-2,1	12,9
$\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và PH_3	$l\text{-CCCH}_2$	-36,4	11,1	-39,6
	$c\text{-C}_3\text{H}_2$	-85,2	4,0	-42,0

Số liệu từ bảng 3 cho thấy, phản ứng tạo thành sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ và $c\text{-C}_3\text{H}_2$ trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và NH_3 ΔG_{298}^0 đều có giá trị dương, trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và PH_3 ΔG_{298}^0 đều có giá trị âm. Mặt khác, ΔS_{298}^0 của hai phản ứng trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và NH_3 đều mang giá trị âm, trong khi ΔS_{298}^0 của hai phản ứng trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và PH_3 đều mang giá trị dương. Điều này chỉ ra rằng các phản ứng tạo sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ và $c\text{-C}_3\text{H}_2$ trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và NH_3 không thể xảy ra ở điều kiện chuẩn; các phản ứng tạo sản phẩm $l\text{-CCCH}_2$ và $c\text{-C}_3\text{H}_2$ trong hệ $\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{PH}_3$ có thể xảy ra ở điều kiện chuẩn. Như vậy, về mặt nhiệt động học phản ứng tách trực tiếp nguyên tử

hydrogen trong hệ $C_3H + PH_3$ dễ xảy ra hơn so với phản ứng cùng loại trong hệ $C_3H + NH_3$. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả so sánh trên bề mặt thế năng.

3.3.3. Hằng số tốc độ của sự hình thành sản phẩm

Hằng số tốc độ phản ứng được tính toán theo lý thuyết trạng thái chuyển tiếp dựa vào phương trình Eyring có hiệu chỉnh cho phản ứng bậc hai (Bonnet, 2010):

$$k(T) = \frac{k_B T}{h C^\circ} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Trong đó:

- $k(T)$: hằng số tốc độ của phản ứng
- $\Delta G^\ddagger$: biến thiên thế đẳng nhiệt – đẳng áp từ chất phản ứng đến trạng thái chuyển tiếp, còn được gọi là “năng lượng hoạt hóa tự do”
- k_B : hằng số Boltzman và bằng $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K
- T : nhiệt độ (K)
- h : hằng số Planck và bằng $6,625 \cdot 10^{-34}$ J.s
- R : hằng số khí lý tưởng và bằng $8,314$ J/mol.K
- C° : nồng độ, trong phép tính này xem như $C^\circ = P^\circ/RT$ với $P^\circ = 1$ atm, $T = 298$ K.

Kết quả tính hằng số tốc độ ở điều kiện chuẩn cho tất cả các đường phản ứng được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Hằng số tốc độ của các phản ứng ở 298K và 1 atm

Phản ứng	1	2	3	4	5	6
$\Delta G^\ddagger$ (J/mol)	59966,2	40912,8	169273,1	39658,2	51223,9	152347,3
k (cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹)	$3,17 \cdot 10^{-19}$	$6,96 \cdot 10^{-16}$	$2,21 \cdot 10^{-38}$	$1,15 \cdot 10^{-15}$	$1,08 \cdot 10^{-17}$	$2,04 \cdot 10^{-35}$

Các giá trị về hằng số tốc độ của sáu phản ứng cho thấy tốc độ của phản ứng 4 là lớn nhất, kế đến là phản ứng 2, đến phản ứng 5, đến phản ứng 1, đến phản ứng 6 và cuối cùng là phản ứng 3. Kết quả trên chỉ ra rằng, thứ tự khả năng xảy ra của sáu phản ứng dựa vào bề mặt thế năng và hằng số tốc độ phản ứng phù hợp tốt với nhau. Như vậy, ở điều kiện tiêu chuẩn, các phản ứng trong hệ $C_3H + PH_3$ đều có khả năng xảy ra. Về mặt động học, thứ tự ưu tiên của các phản ứng được sắp xếp theo trật tự sau: PR4 > PR2 > PR5 > PR1 > PR6 > PR3.

4. Kết luận

Cơ chế phản ứng của hệ $C_3H + PH_3$ đã được khảo sát chi tiết thông qua tối ưu hóa hình học, tính toán năng lượng, tần số dao động, năng lượng điểm không, xây dựng bề mặt thế năng, các đường phản ứng tiềm năng trong hệ được xác định, hằng số tốc độ cũng được tính chi tiết. Song song đó, các thông số nhiệt động học (ΔH°_{298} , ΔS°_{298} , ΔG°_{298}) cho tất cả các đường phản ứng cũng được tính toán.

Kết quả về mức độ ưu tiên của các phản ứng theo bề mặt thế năng phù hợp tốt với kết quả từ hằng số tốc độ, trong khi có sự khác biệt so với sắp xếp dựa trên yếu tố nhiệt động học. Trật tự ưu tiên được chấp nhận về mặt động học là: **PR4 > PR2 > PR5 > PR1 > PR6 > PR3**, trong đó sản phẩm của đường phản ứng PR4 (*l*-PH₂CCCH₂) được đánh giá là ổn định và thuận lợi nhất cả về động học lẫn nhiệt động học. Đặc biệt, phản ứng tạo thành PR3 kém thuận lợi nhất do có hàng rào năng lượng cao, yêu cầu năng lượng kích hoạt lớn. Kết quả tính cũng cho thấy, khả năng phản ứng cộng–tách đồng thời của đồng phân dạng mạch hở *l*- C_3H là dễ dàng hơn so với dạng mạch vòng *c*- C_3H .

Bên cạnh những kết quả nghiên cứu cơ chế phản ứng, so sánh giữa hệ $C_3H + PH_3$ và $C_3H + NH_3$ cho thấy việc tạo thành sản phẩm *l*-CCCH₂ và *c*-C₃H₂ trong hệ với PH₃ thuận lợi

hơn đáng kể cả về mặt nhiệt động học và động học.

Tài liệu tham khảo

- Bonnet, L., & Rayez, J.-C. (2010). Dynamical derivation of Eyring equation and the second-order kinetic law. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(13), 2355–2359. <https://doi.org/10.1002/qua.22545>
- Cardelino, B. H., Moore, C. E., Cardelino, C. A., McCall, S. D., Frazier, D. O., & Bachmann, K. J. (2003). Semiclassical calculation of reaction rate constants for homolytic dissociation reactions of interest in organometallic vapor-phase epitaxy (OMVPE). *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(19), 3708–3718. <https://doi.org/10.1021/jp026289j>
- 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>
- Dutrey, A., Guilloteau, S., & Guélin, M. (1997). Chemistry of protosolar-like nebulae: The molecular content of the DM Tau and GG Tau disks. *Astronomy and Astrophysics*, 317, 55–58.
- 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>
- Fukui, K. (1982). The role of frontier orbitals in chemical reactions. *Nobel Lecture*. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1981/fukui/lecture/>
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed., p. 456). Butterworth-Heinemann.
- Hamilton, P. A., & Murrells, T. P. (1985). Kinetics and mechanism of the reactions of PH_3 with $O(^3P)$ and $N(^4S)$ atoms. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 81(10), 1531–1541. <https://doi.org/10.1039/f29858101531>
- Heckmann, G., & Fluck, E. (1972). ^{31}P nuclear magnetic resonance chemical shifts of elemental phosphorus in the gas phase. *Molecular Physics*, 23(1), 175–183. <https://doi.org/10.1080/00268977200100151>
- Hou, X.-J., Nguyen, T. L., Carl, S. A., Peeters, J., & Nguyen, M. T. (2005). Theoretical study of the kinetics of hydrogen abstraction in reactions of simple hydrogen compounds with triplet difluorocarbene. *Chemical Physics Letters*, 402(4–6), 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.12.087>
- Irvine, W. M., Friberg, P., Hjalmarsen, Å., Johansson, L. E. B., Thaddeus, P., Brown, R. D., & Godfrey, P. D. (1985). Confirmation of the existence of two new interstellar molecules: C_3H and C_3O . *Bulletin of the American Astronomical Society*, 16, 877.
- Lee, Y.-E., & Choo, K. Y. (1986). Gas phase kinetic study of the thermal reactions of *t*-butoxy radicals with germane, phosphine, and trimethylsilane. *International Journal of Chemical Kinetics*, 18(2), 267–279. <https://doi.org/10.1002/kin.550180211>
- Loison, J.-C., Agúndez, M., Wakelam, V., Roueff, E., Gratier, P., Marcelino, N., ... Gerin, M. (2017). The interstellar chemistry of C_3H and C_3H_2 isomers. *Monthly Notices of the*

- Royal Astronomical Society, 470(4), 4075–4088.
<https://doi.org/10.1093/mnras/stx1265>
- Nguyễn, N. T. (2024). *Nghiên cứu lý thuyết phản ứng của gốc propynylidyne (C_3H) với phân tử amonia (NH_3) trong pha khí bằng phương pháp tính hóa học lượng tử* [Master's thesis, Trường Đại học Đồng Tháp].
- Nguyễn, T. M. H., Phạm, T. K. O., & Trần, Q. T. (2011). Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa gốc etynyl với phosphine bằng phương pháp phiếm hàm mật độ. *Tạp chí Hóa học*, 49(2ABC), 327–332.
- 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. *Astrophysical Journal*, 294, L49–L53. <https://doi.org/10.1086/184507>
- Trần, Q. T. (2011). *Khảo sát thông số nhiệt động học, đường phản ứng của gốc tự do Etynyl trong một số phản ứng bằng phương pháp hóa học lượng tử*. Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Việt Nam.
- Trần, Q. T., & Tô, Q. V. (2024). Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa gốc propynylidyne (C_3H) và phân tử propanenitrile ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$). *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 13(2), 91–98. <https://doi.org/10.52714/dthu.13.2.2024.1238>
- Turner, B. E., Herbst, E., & Terzieva, R. (2000). The physics and chemistry of small translucent molecular clouds. XIII. The basic hydrocarbon chemistry. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 126(2), 427–460. <https://doi.org/10.1086/313301>
- 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. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00906-k](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00906-k)
- Xie, H. B., Ding, Y. H., & Sun, C. C. (2006). Radical reaction $\text{C}_3\text{H} + \text{NO}$: 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*, 322, L55–L58. <https://adsabs.harvard.edu/full/1987ApJ...322L..55Y>
- Yu, X., Li, S.-M., Liu, J.-Y., Xu, Z.-F., Li, Z.-S., & Sun, C.-C. (1999). Direct dynamics study on the hydrogen abstraction reaction $\text{PH}_3 + \text{H} \rightarrow \bullet\text{PH}_2 + \text{H}_2$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(32), 6402–6405. <https://doi.org/10.1021/jp990367u>
- 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>