



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.14.02S.2025.1690>

KHẢO SÁT LÝ THUYẾT PHẢN ỨNG CỦA GỐC PROPYNYLIDYNE VỚI PHÂN TỬ PROPYLENE TRONG PHA KHÍ

Trần Quốc Trị^{1*} và Trịnh Thị Kim Ngân^{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 THPT Chi Lăng, phường Chi Lăng, tỉnh An Giang, Việt Nam

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

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 07/11/2025; Ngày nhận chỉnh sửa: 13/11/2025; Ngày duyệt đăng: 20/11/2025

Tóm tắt

Phản ứng giữa gốc propynylidyne ($\dot{C}_3H$) và propylene (C_3H_6) được nghiên cứu bằng phương pháp hóa học lượng tử dựa trên lý thuyết hàm mật độ (DFT) sử dụng hàm B3LYP và bộ cơ sở 6-311++G(d,p). Bề mặt thế năng (PES) của hệ phản ứng được xây dựng từ các giá trị năng lượng của các cấu trúc chất phản ứng, trạng thái chuyển tiếp, trung gian và sản phẩm phản ứng. Có 12 đường phản ứng khác nhau đã được xác định, với các sản phẩm từ đồng phân mạch hở, đồng phân vòng của gốc tự do và các phân tử hữu cơ nhỏ, bao gồm các sản phẩm như ($l\text{-CCCH}_2 + \dot{H}\dot{C}CHCH_3$), ($l\text{-CCCH}_2 + H_2\dot{C}\dot{C}CH_3$), ($l\text{-CCCH}_2 + H_2C\dot{C}H\dot{C}H_2$), ($c\text{-CCCH}_2 + \dot{H}\dot{C}CHCH_3$), ($c\text{-CCCH}_2 + H_2\dot{C}\dot{C}CH_3$), ($c\text{-CCCH}_2 + H_2C\dot{C}H\dot{C}H_2$), ($l\text{-C}_3HCHCH_2 + \dot{C}H_3$), ($l\text{-C}_3HCHCHCH_3 + \dot{H}$), ($c\text{-C}_3HCHCH_2 + \dot{C}H_3$), ($c\text{-C}_3HCCH_2CH_3 + \dot{H}$), ($c\text{-C}_3HCHCHCH_3 + \dot{H}$), ($c\text{-C}_3HCH_2CHCH_2 + \dot{H}$). Các thông số nhiệt động học cho tất cả các đường phản ứng trong hệ cũng được tính toán. Nghiên cứu này góp phần làm sáng tỏ dự đoán khả năng phản ứng giữa gốc propynylidyne với các phân tử hữu cơ nhỏ, từ đó cung cấp thông tin quan trọng cho việc hiểu rõ hơn về cơ chế phản ứng trong hóa học khí quyển và quá trình đốt cháy, đặc biệt là vai trò của các gốc tự do trong các môi trường giàu hydrocarbon.

Từ khóa: Bề mặt thế năng (PES), cơ chế phản ứng, gốc propynylidyne ($\dot{C}_3H$), lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), propylene (C_3H_6).

Trích dẫn: Trần, Q. T., & Trịnh, T. K. N. (2025). Khảo sát lý thuyết phản ứng của gốc propynylidyne với phân tử propylene trong pha khí. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(02S), 34-45. <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.

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE REACTION OF THE PROPYNYLIDYNE RADICAL WITH PROPYLENE IN THE GAS PHASE

Tran Quoc Tri^{1*} and Trinh Thi Kim Ngan^{2,3}

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

³Chi Lang High School, Chi Lang ward, An Giang province, Vietnam

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

Article history

Received: 07/11/2025; Received in revised form: 13/11/2025; Accepted: 20/11/2025

Abstract

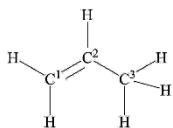
The reaction between the propynylidyne radical ($\dot{\text{C}}_3\text{H}$) and propylene (C_3H_6) was investigated based on the density functional theory (DFT) with the B3LYP functional and the 6-311++G(d,p) basis set. The potential energy surface (PES) of the system was constructed from the calculated energies of the reactants, transition states, intermediates, and products. Twelve possible reaction pathways were identified, leading to various open-chain and cyclic radical isomers, as well as small organic molecules. These include ($l\text{-CCCH}_2 + \text{H}\dot{\text{C}}\text{CHCH}_3$), ($l\text{-CCCH}_2 + \text{H}_2\text{C}\dot{\text{C}}\text{CH}_3$), ($l\text{-CCCH}_2 + \text{H}_2\text{CCH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$), ($c\text{-CCCH}_2 + \text{H}\dot{\text{C}}\text{CHCH}_3$), ($c\text{-CCCH}_2 + \text{H}_2\text{C}\dot{\text{C}}\text{CH}_3$), ($c\text{-CCCH}_2 + \text{H}_2\text{CCH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$), ($l\text{-C}_3\text{HCHCH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$), ($l\text{-C}_3\text{HCHCHCH}_3 + \dot{\text{H}}$), ($c\text{-C}_3\text{HCHCH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$), ($c\text{-C}_3\text{HCCH}_2\text{CH}_3 + \dot{\text{H}}$), ($c\text{-C}_3\text{HCHCHCH}_3 + \dot{\text{H}}$), and ($c\text{-C}_3\text{HCH}_2\text{CHCH}_2 + \dot{\text{H}}$). Thermodynamic parameters for all reaction channels were also calculated. This study provides valuable insights into the reactivity of the propynylidyne radical with small organic molecules. Thereby, it contributes to a deeper understanding of reaction mechanisms in atmospheric chemistry and combustion processes, particularly the role of free radicals in hydrocarbon-rich environments.

Keywords: Density Functional Theory (DFT), propylene (C_3H_6), propynylidyne radical ($\dot{\text{C}}_3\text{H}$), potential Energy Surface (PES), reaction mechanism.

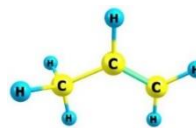
1. Giới thiệu

Propylene (hay propene) là một alkene mạch thẳng, có công thức phân tử C_3H_6 và chứa liên kết đôi $C=C$ đặc trưng.

Cấu trúc 2D



Cấu trúc 3D



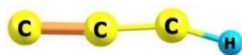
Hình 1. Cấu trúc hình học 2D và 3D của phân tử propylene

Ở điều kiện chuẩn, propylene tồn tại dưới dạng khí không màu, dễ cháy, nhiệt độ sôi khoảng $-47,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ và khối lượng riêng $1,81\text{ kg/m}^3$ (Zhang & cs., 2020). Trong phân tử propylene có một liên kết đôi $C=C$, nhờ liên kết đôi, propylene có độ phản ứng cao và là nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp hóa dầu, đặc biệt trong sản xuất polypropylene và các hóa chất trung gian như isopropanol, acrylonitrile và propylene oxide (Matar & Hatch, 2001).

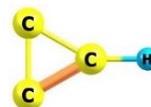
Mặc dù chủ yếu được sản xuất công nghiệp, propylene cũng hiện diện trong tự nhiên với nồng độ rất thấp, hình thành từ quá trình cháy không hoàn toàn của nhiên liệu hóa thạch, sinh khối hoặc trong khí thải núi lửa (Yadav & Kumbhar, 2017; Simpson & cs., 2010). Đặc biệt, propylene được phát hiện trong khí quyển Titan, vệ tinh của sao Thổ, theo dữ liệu từ tàu Cassini, cho thấy hợp chất này có thể hình thành trong điều kiện lạnh, thiếu oxygen và giàu hydrocarbon (Nixon & cs., 2013).

Gốc propynylidyne có hai đồng phân cấu trúc chính, gồm dạng mạch hở ($l\text{-}\dot{C}_3H$) và dạng mạch vòng ($c\text{-}\dot{C}_3H$), được phát hiện lần lượt trong phòng thí nghiệm và không gian vào năm 1985 và 1987 (Thaddeus & cs., 1985; Irvine & cs., 1985; Yamamoto & cs., 1987). Các quan sát thiên văn sau đó tiếp tục xác nhận sự tồn tại phổ biến của hai dạng trong môi trường liên sao (Turner & cs., 2000; Fossé & cs., 2001; Pety & cs., 2012; McGuire & cs., 2013; List & cs., 2014). Trong đó, $c\text{-}\dot{C}_3H$ được đánh giá là bền hơn về mặt nhiệt động, với năng lượng cao hơn $l\text{-}\dot{C}_3H$ khoảng $4,6\text{ kJ/mol}$ (Loison & cs., 2017; (Trần & Tô, 2024). Ngoài môi trường không gian, gốc $\dot{C}_3H$ còn có thể được hình thành trong các điều kiện giàu hydrocarbon như đốt cháy, plasma và cracking nhiệt, chủ yếu từ sự phân ly của C_3H_2 và C_3H_3 (Yamamoto & cs., 1987; Loison & cs., 2017).

$l\text{-}\dot{C}_3H$



$c\text{-}\dot{C}_3H$



Hình 2. Đồng phân mạch hở $l\text{-}\dot{C}_3H$ và mạch vòng $c\text{-}\dot{C}_3H$

Khả năng phản ứng cao của $\dot{C}_3H$ được dự đoán do sự có mặt của electron độc thân trên nguyên tử carbon, cho phép tham gia vào nhiều phản ứng với các phân tử hữu cơ nhỏ. Một số nghiên cứu đã khảo sát phản ứng của $\dot{C}_3H$ với các phân tử như H_2O (Dong & cs., 2005), O_2 (Zhu & cs., 2013), NO (Xie & cs., 2006), CH_3COOH (Trần & Phạm, 2024), và C_2H_5CN (Trần & Tô, 2024), góp phần làm rõ hơn phản ứng của gốc tự do này.

Khảo sát phản ứng giữa $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và propylene góp phần mở rộng dữ liệu phản ứng gốc tự do với olefin, đồng thời giúp hiểu rõ hơn các quá trình trong khí quyển, đốt cháy và công nghiệp sạch.

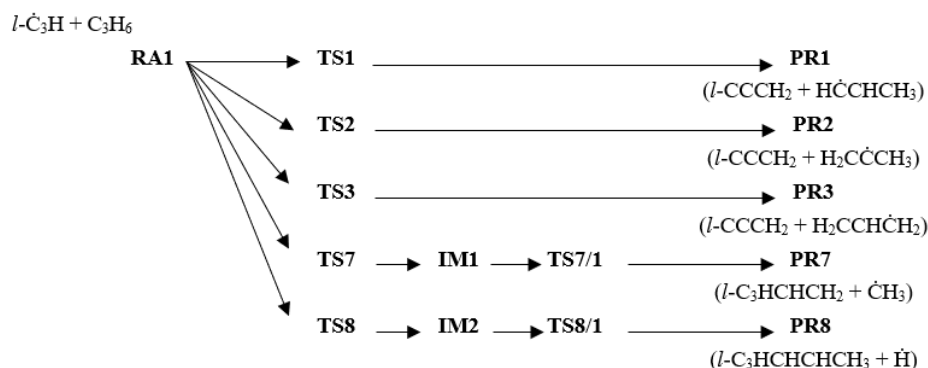
2. Phương pháp tính

Toàn bộ cấu trúc hình học của chất phản ứng, trung gian, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm được tính bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với phiếm hàm lai ghép B3LYP, bộ hàm 6-311++G(d,p), trạng thái chuyển tiếp đúng được xác nhận bằng phân tích tần số dao động, giá trị nhiễu spin (S^2) và tọa độ phản ứng thực (IRC). Bề mặt thế năng cho tất cả các đường phản ứng dự kiến của hệ được thiết lập dựa trên kết quả tính năng lượng của các tiểu phân trong các bước tối ưu hoá cấu trúc hình học và tính tần số dao động, phân tích bề mặt thế năng cho phép so sánh mức độ ưu tiên của các đường phản ứng trong hệ nghiên cứu. Các thông số nhiệt động học cũng được tính chi tiết cho tất cả các đường phản ứng ở điều kiện nhiệt độ 298 K và áp suất 1 atm. Kết quả tính bề mặt thế năng và thông số nhiệt động học góp phần làm rõ cơ chế phản ứng giữa gốc propynylidyne và propylene trong pha khí, đồng thời mở rộng thêm hiểu biết về phản ứng gốc tự do.

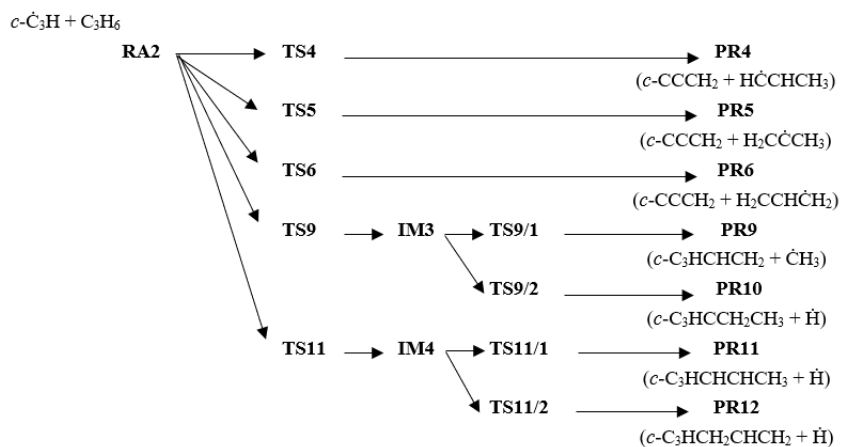
3. Kết quả và thảo luận

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

Các phản ứng của gốc $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$ và $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$ được khảo sát, chi tiết ở Hình 3 và Hình 4.



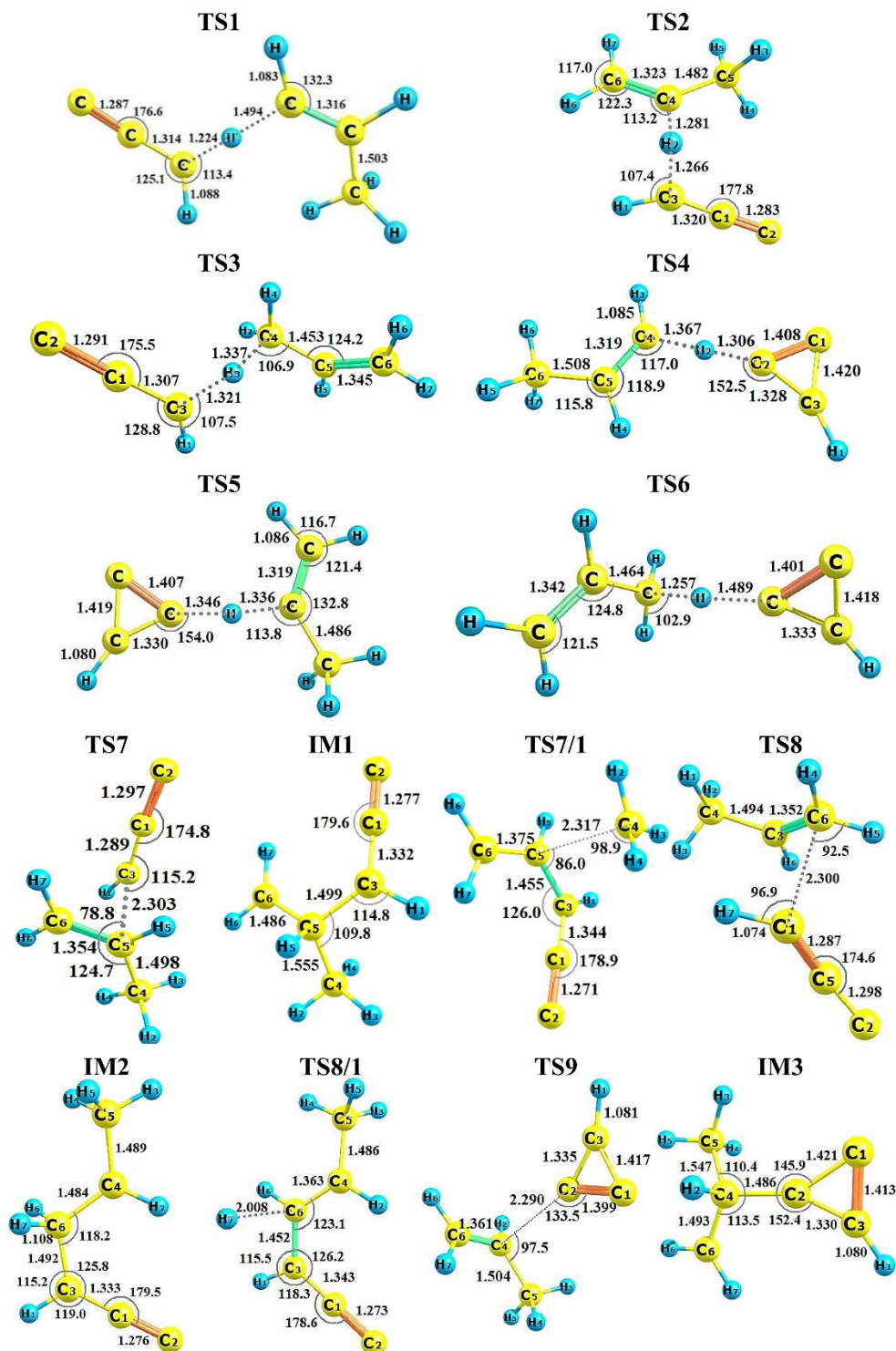
Hình 3. Sơ đồ phản ứng của gốc $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và C_3H_6



Hình 4. Sơ đồ phản ứng của gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và C_3H_6

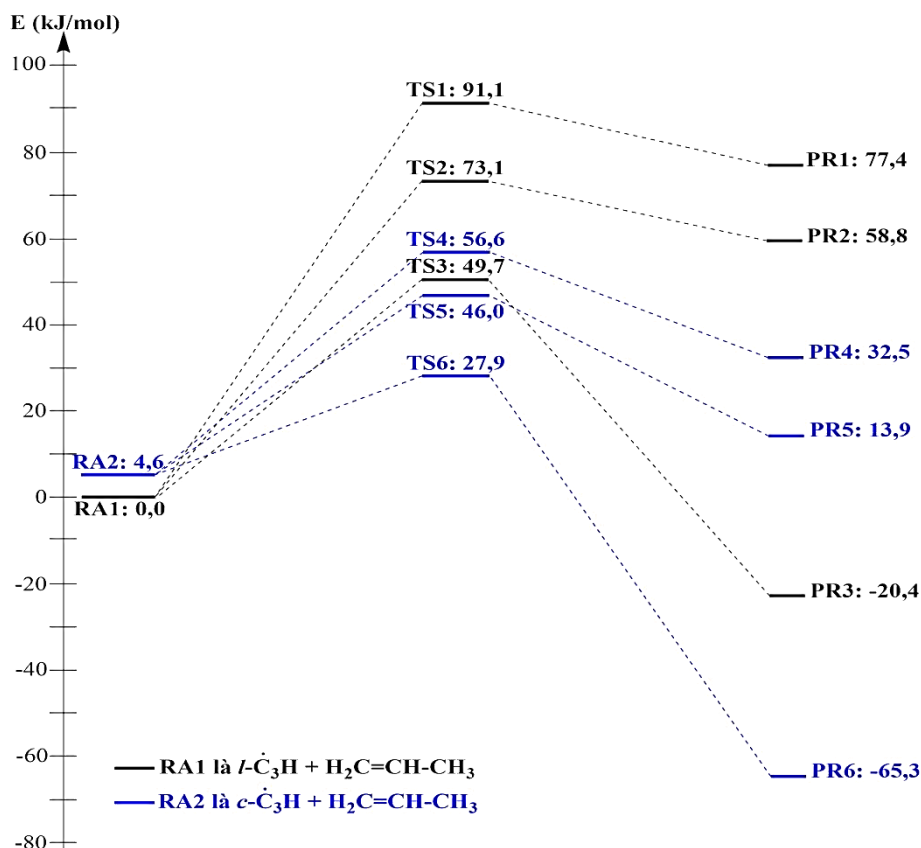
3.2. Cấu trúc hình học của trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm trung gian

Cấu trúc hình học sản phẩm trung gian và trạng thái chuyển tiếp, Hình 5 và Hình 6.



Hình 5. Cấu trúc hình học IM và TS

chuyển tiếp đều giữ được giá trị nhiều spin ở mức hợp lý, không ảnh hưởng đáng kể đến độ tin cậy của cấu trúc trạng thái chuyển tiếp được tối ưu hóa. Kết quả so sánh trên bề mặt thế năng cho thấy phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen của hệ $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$ tại vị trí methyl là con đường ưu thế nhất, trong khi phản ứng tại vị trí allylic khó khăn hơn. Kết quả này phù hợp với quy luật về khả năng tham gia phản ứng tách nguyên tử hydrogen trong phân tử alkene do độ ổn định của các gốc mới tạo thành.



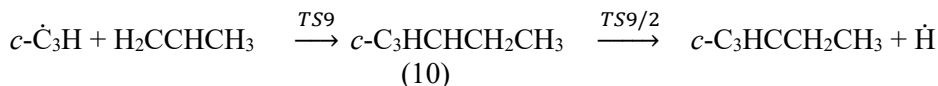
Hình 7. Bề mặt thế năng của 6 đường phản ứng tách hydrogen

Trong ba đường phản ứng tách nguyên tử hydrogen được khảo sát của hệ $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$, phản ứng qua trạng thái chuyển tiếp TS6 (tách hydrogen từ nhóm methyl) có hàng rào năng lượng thấp nhất, 27,9 kJ/mol, cho thấy đây là con đường thuận lợi nhất về mặt động học. Phản ứng qua TS5 (tách hydrogen từ vị trí vinyl) có hàng rào năng lượng 46,0 kJ/mol, cao hơn đáng kể so với TS6, cho thấy mức độ ưu tiên thấp hơn. Trong khi đó, phản ứng qua TS4 (tách hydrogen từ vị trí allylic) có hàng rào năng lượng cao nhất, 56,6 kJ/mol, cho thấy đây là con đường kém thuận lợi nhất trong ba đường phản ứng khảo sát. Cả ba trạng thái chuyển tiếp đều có giá trị nhiều spin $S^2 \approx 0,76$, cho thấy cả ba trạng thái chuyển tiếp đều có được độ nhiều spin ở mức hợp lý gần với mức chuẩn (0,75), kết quả tính toán đáng tin cậy. Tóm lại, so với các vị trí allylic và vinyl, phản ứng tách nguyên tử hydrogen tại vị trí methyl (TS6) là ưu thế nhất trong hệ $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$, kết quả này cũng phù hợp với xu hướng đã khảo sát ở đồng phân $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$.

So sánh các phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen giữa hai đồng phân cấu trúc $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ với C_3H_6 cho thấy cả hai có thể tách hydrogen tại ba vị trí: methyl, vinyl và allylic, nhưng mức độ thuận lợi động học khác nhau. Trong các đường phản ứng từ PR1 đến PR6, thứ tự ưu tiên phản ứng theo hàng rào năng lượng giảm dần là: $\text{PR6} > \text{PR3} > \text{PR5} >$

PR4 > PR2 > PR1, trong đó phản ứng của đồng phân dạng mạch vòng $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ tạo ra sản phẩm có ưu thế hơn so với đồng phân mạch hở.

3.3.2. Phản ứng cộng – tách nhiều giai đoạn



Nếu như các phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen giữa gốc $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và C_3H_6 diễn ra qua một giai đoạn duy nhất, thì các phản ứng theo cơ chế cộng – tách thường phức tạp hơn, bao gồm hai giai đoạn liên tiếp: gốc tự do $\dot{\text{C}}_3\text{H}$ cộng vào liên kết π của phân tử C_3H_6 tạo thành trung gian phản ứng, sau đó trung gian này tiếp tục phân tách để tạo thành sản phẩm cuối cùng. Các phản ứng cộng – tách được khảo sát bao gồm các sản phẩm PR7 đến PR12 đã được dự kiến, tính toán và phân tích theo trình bày ở Hình 3.1a và Hình 3.1b.

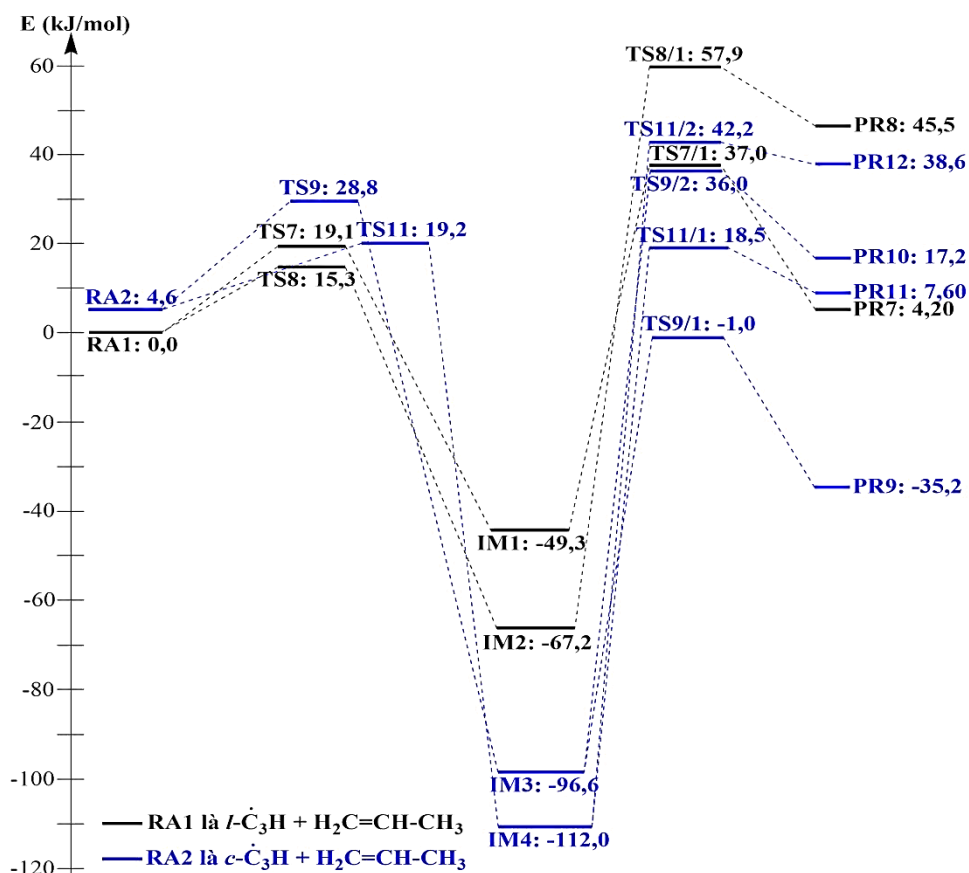
Các phản ứng giữa đồng phân mạch hở $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và C_3H_6 theo cơ chế cộng – tách dẫn đến sản phẩm PR7 và PR8 đều gồm hai bước. Trong đường phản ứng tạo PR7 ($l\text{-C}_3\text{HCHCH}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3$), $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ cộng vào nguyên tử C^2 của C_3H_6 , tạo thành trung gian phản ứng IM1 thông qua trạng thái chuyển tiếp TS7 với độ dài liên kết C–C đang hình thành là 2,303 Å, giá trị nhiều spin $S^2 \approx 0,77$ và hàng rào năng lượng tương đối thấp 19,1 kJ/mol. Sau đó, IM1 tiếp tục phân tách liên kết C–C để tách nhóm $-\text{CH}_3$ đi qua trạng thái chuyển tiếp TS7/1, với hàng rào năng lượng 37,0 kJ/mol. Ngược lại, đường phản ứng tạo PR8 ($l\text{-C}_3\text{HCHCHCH}_3 + \dot{\text{H}}$), $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ cộng vào nguyên tử C^1 (vị trí allylic) của C_3H_6 , tạo trung gian phản ứng IM2 qua TS8 với độ dài liên kết đang hình thành là 2,300 Å, giá trị nhiều spin $S^2 \approx 0,77$, hàng rào năng lượng chỉ 15,3 kJ/mol. Tuy nhiên, bước phân tách nguyên tử hydrogen (TS8/1) đòi hỏi hàng rào năng lượng cao hơn đáng kể, với giá trị 57,9 kJ/mol. Mặc dù quá trình hình thành PR8 có giai đoạn khởi đầu thuận lợi hơn, nhưng xét tổng thể cơ chế phản ứng, con đường dẫn đến PR7 vẫn được đánh giá là ưu thế hơn về mặt động học.

Các phản ứng của đồng phân mạch vòng $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và C_3H_6 theo cơ chế cộng – tách cũng đã được khảo sát, tương ứng với các sản phẩm PR9 đến PR12. Hai đường phản ứng tạo PR9 và PR10, bắt đầu bằng sự tấn công của gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ vào nguyên tử C^2 của phân tử C_3H_6 , hình thành trung gian phản ứng IM3 thông qua trạng thái chuyển tiếp TS9 với độ dài liên kết C–C đang hình thành là 2,290 Å, giá trị nhiều spin $S^2 \approx 0,77$ và hàng rào năng lượng là 28,8 kJ/mol. Sau đó, IM3 có thể phân tách theo hai hướng khác nhau: tạo PR9 thông qua tách nhóm $-\text{CH}_3$ (TS9/1) với liên kết C–C đang đứt dần là 2,316 Å, giá trị nhiều spin $S^2 \approx 0,79$ và hàng rào năng lượng rất thấp, chỉ $-1,0$ kJ/mol; hoặc tạo PR10 thông qua tách nguyên tử hydrogen tại vị trí vinyl (TS9/2), với liên kết C–H dài 1,962 Å và hàng rào năng lượng là 36,0 kJ/mol. Trong hai đường phản ứng tạo PR11 và PR12, gốc $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ cộng vào nguyên tử C^1 (vị trí allylic), hình thành trung gian phản ứng IM4 qua TS11, liên kết mới đang hình thành có độ dài 2,346 Å, giá trị nhiều spin $S^2 \approx 0,77$ và hàng rào năng lượng là 9,2 kJ/mol. Sau đó, IM4 có thể bị phân tách theo hai hướng khác nhau: tạo PR11 thông qua tách nguyên tử hydrogen tại vị trí allylic (TS11/1), với độ dài liên kết C–H đang đứt dần là 2,016 Å và

hàng rào năng lượng là 18,5 kJ/mol; hoặc tạo PR12 thông qua tách nguyên tử hydrogen từ vị trí methyl (TS11/2), với liên kết C–H bị đứt là 2,257 Å và hàng rào năng lượng là 42,2 kJ/mol.

Trong số các sản phẩm được hình thành từ phản ứng cộng – tách giữa đồng phân *l*-C₃H và đồng phân *c*-C₃H với C₃H₆, sản phẩm PR9 là sản phẩm ưu tiên về mặt động học nhờ lợi thế năng lượng thấp hơn các phản ứng còn lại ở cả hai giai đoạn. PR11 cũng là sản phẩm thuận lợi nhờ sự ổn định của trung gian và vị trí allylic dễ tách nguyên tử hydrogen, nhưng tổng năng lượng vẫn cao hơn so với PR9.

Như vậy, dựa trên phân tích bề mặt thế năng và đặc điểm của các trạng thái chuyển tiếp, mức độ ưu tiên động học của các con đường phản ứng được sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau: PR9 > PR11 > PR7 > PR10 > PR12 > PR8.



Hình 3.4. Bề mặt thế năng của 6 đường phản ứng cộng – tách

Mặt khác, bề mặt thế năng của đường phản ứng cộng – tách trong hệ cũng cho thấy giai đoạn cộng rất đáng được quan tâm bởi: Thứ nhất, các trạng thái chuyển tiếp đều có năng lượng thấp từ 15,3 kJ/mol (TS8) đến 28,8 kJ/mol (TS9). Thứ hai, các sản phẩm của giai đoạn này đều có năng lượng thấp từ -112,0 kJ/mol (IM4) đến -49,3 kJ/mol (IM1). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với tính chất đặc trưng của loại hợp chất alkene. Từ kết quả trên dự đoán trong hỗn hợp sản phẩm phản ứng của hệ nghiên cứu có thể quan sát thấy cả các sản phẩm của phản ứng cộng (IM).

3.3.3. Nhiệt động học của sự hình thành sản phẩm

Từ Bảng 1, số liệu nhiệt động học thể hiện các giá trị biến thiên enthalpy (ΔH°), biến thiên entropy (ΔS°) và năng lượng tự do Gibbs (ΔG°) ở 298 K cho các sản phẩm PR1 đến PR12, từ đó cho thấy tính khả thi và ưu thế tương đối của từng phản ứng.

Trước hết, xét về ΔH° (enthalpy), các phản ứng tạo ra sản phẩm PR3 ($-22,0$ kJ/mol), PR6 ($-70,7$ kJ/mol) và PR9 ($-37,0$ kJ/mol) đều là tỏa nhiệt, nghĩa là phản ứng này giải phóng năng lượng, thuận lợi về mặt nhiệt động học. Trong khi đó, các sản phẩm PR1, PR2, PR4, PR5, PR7, PR8, PR10, PR11 và PR12 có giá trị ΔH° dương, biểu thị phản ứng thu nhiệt, kém thuận lợi hơn.

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

	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	ΔS_{298}^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_{298}^0 (kJ/mol)
PR1	76,8	8,0	74,5
PR2	58,6	10,3	55,7
PR3	-22,0	1,5	-22,4
PR4	28,1	1,0	27,8
PR5	9,9	3,2	9,0
PR6	-70,7	-5,6	-69,1
PR7	5,0	2,2	4,4
PR8	46,2	-59,3	63,0
PR9	-37,0	-0,5	-36,8
PR10	15,1	-62,6	32,8
PR11	5,5	-65,5	24,0
PR12	36,4	-58,9	53,1

Về ΔS° (entropy), một số sản phẩm như PR8, PR10, PR11 và PR12 có ΔS° mang giá trị âm khá lớn, cho thấy sự giảm độ hỗn loạn trong hệ khi phản ứng xảy ra, điều này có thể do sự tạo thành các cấu trúc phức tạp hoặc ràng buộc trong sản phẩm.

Các sản phẩm PR6 ($-69,1$ kJ/mol), PR9 ($-36,8$ kJ/mol) và PR3 ($-22,4$ kJ/mol) có ΔG° mang giá trị âm lớn, thể hiện phản ứng thuận lợi, dễ xảy ra. Ngược lại, PR1 (74,5 kJ/mol), PR8 (63,0 kJ/mol), PR12 (53,1 kJ/mol) và PR2 (55,7 kJ/mol) có ΔG° mang giá trị dương khá cao, cho thấy phản ứng khó xảy ra theo cách tự phát.

Tổng thể, thứ tự ưu tiên của 12 phản ứng được xếp theo chiều giảm dần mức độ thuận lợi nhiệt động học như sau: PR6 > PR9 > PR3 > PR7 > PR5 > PR11 > PR4 > PR10 > PR12 > PR2 > PR8 > PR1. Kết quả này cho thấy các phản ứng tách hydrogen tại vị trí methyl (đặc biệt với gốc mạch vòng *c*-C₃H) thường cho sản phẩm ổn định hơn, phù hợp với xu hướng quan sát trong phân tích động học trước đó.

4. Kết luận

Bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với phiếm hàm B3LYP kết hợp bộ cơ sở 6-311++G(d,p), phản ứng giữa gốc propynylidyne (*l*-C₃H và *c*-C₃H) và phân tử C₃H₆ được nghiên cứu một cách chi tiết nhằm làm rõ đặc điểm động học và nhiệt động học của các cơ chế tách trực tiếp nguyên tử hydrogen và cơ chế cộng – tách.

Kết quả phân tích động học cho thấy các phản ứng tách trực tiếp nguyên tử hydrogen tại vị trí methyl, đặc biệt từ gốc *c*-C₃H tạo sản phẩm PR6 là con đường thuận lợi nhất với hàng rào năng lượng thấp nhất (27,9 kJ/mol).

Sự kết hợp giữa phân tích động học và nhiệt động học khẳng định rằng phản ứng tại vị trí methyl, nhất là với gốc vòng $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$, là cơ chế ưu thế nhất trong tất cả các đường phản ứng được khảo sát.

Kết quả này không chỉ làm rõ sự khác biệt giữa hai dạng gốc tự do $l\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$ và $c\text{-}\dot{\text{C}}_3\text{H}$, mà còn nhấn mạnh vai trò của cấu trúc phân tử và vị trí phản ứng trong việc chi phối tính chất và khả năng xảy ra của các phản ứng gốc tự do với olefin.

Tài liệu tham khảo

- Dong, H., Ding, Y.-H., & Sun, C.-C. (2005). Radical-molecule reaction $\text{C}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$: A mechanistic study. *The Journal of Chemical Physics*, 122(6), 064303. <https://doi.org/10.1063/1.1844301>
- Fossé, D., Cernicharo, J., Gerin, M., & Cox, P. (2001). Observations of $l\text{-}\text{C}_3\text{H}$ in molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, 552(1), 168–176.
- Irvine, W. M., Brown, R. D., Crovisier, J., & Matthews, H. E. (1985). Detection of interstellar $l\text{-}\text{C}_3\text{H}$. *The Astrophysical Journal*, 292, 771–775.
- Loison, J. C., Wakelam, V., Hickson, K. M., Bergeat, A., & Mereau, R. (2017). The interstellar chemistry of C_3H isomers. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 470(4), 4075–4086.
- List, B., Bergman, P., & Müller, H. S. P. (2014). Detection of $c\text{-}\text{C}_3\text{H}$ in galactic molecular clouds. *Astronomy & Astrophysics*, 568, A22.
- Matar, S., & Hatch, L. F. (2001). *Chemistry of petrochemical processes* (2nd ed.). Gulf Professional Publishing.
- McGuire, B. A., Carroll, P. B., Loomis, R. A., et al. (2013). Investigating small hydrocarbons in TMC-1. *The Astrophysical Journal*, 774(1), 56.
- Nixon, C. A., Temelso, B., Allen, M., Bézard, B., Jennings, D. E., Nixon, B. T., & Teanby, N. A. (2013). Detection of propene in Titan's stratosphere. *The Astrophysical Journal Letters*, 776(1), L14. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/776/1/L14>
- Pety, J., Gratier, P., Guzmán, V. V., et al. (2012). Detection of complex hydrocarbons in the Horsehead Nebula. *Astronomy & Astrophysics*, 548, A68.
- Simpson, I. J., Rowland, F. S., Meinardi, S., & Blake, D. R. (2010). Influence of biomass burning on mixing ratios of atmospheric gases in the Amazon Basin. *Geophysical Research Letters*, 37(22), L22810.
- Thaddeus, P., Vrtilek, J. M., & Gottlieb, C. A. (1985). Laboratory and astronomical detection of $l\text{-}\text{C}_3\text{H}$. *The Astrophysical Journal Letters*, 299, L63–L66.
- Trị, T. Q., & Thoa, P. T. K. (2024). Nghiên cứu lý thuyết phản ứng giữa gốc propynylidyne với phân tử acetic acid. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 14(2), 65–71.
- Trị, T. Q., & Vinh, T. Q. (2024). Nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng giữa gốc propynylidyne ($\dot{\text{C}}_3\text{H}$) và phân tử propanenitrile ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$). *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 13(2), 91–98.
- Turner, B. E., Herbst, E., & Terzieva, R. (2000). Detection of $c\text{-}\text{C}_3\text{H}$ and $l\text{-}\text{C}_3\text{H}$ in dark clouds. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 126(2), 427–479.
- Yamamoto, S., Saito, S., Ohishi, M., & Suzuki, H. (1987). Detection of the cyclopropynylidyne radical in interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 317, L119–L122.
- Yadav, R., & Kumbhar, A. G. (2017). Atmospheric chemistry of light hydrocarbons. *Environmental Chemistry Letters*, 15(2), 295–310. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0614-3>
- 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>

- Zhang, H., Li, Z., & Wang, J. (2020). Physical properties and thermodynamic modeling of light hydrocarbons. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113621. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113621>
- Zhu, W.-W., Jin, L., Cui, Z.-H., & Zhang, S. (2013). Understanding the oxidation of the tricarbon radical C_3H : A reaction pathway survey. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(23). <https://doi.org/10.1002/qua.24490>