

SO SÁNH KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CỦA C_3H_3 VỚI HCHO VÀ HNCO

● PHẠM VĂN TIẾN* - NGUYỄN TRỌNG NGHĨA

TÓM TẮT:

Trong nghiên cứu này, các hệ phản ứng $C_3H_3 + HCHO$ và $C_3H_3 + HNCO$ được nghiên cứu ở cấp độ lý thuyết CCSD(T)/CBS(T,Q,5)//M06-2X/aug-cc-pVTZ cùng với các mô hình động học TST và RRKM/ME. Cả 2 hệ phản ứng đều có thể xảy ra theo cơ chế tách và cơ chế cộng hợp khi HCHO hoặc HCNO tấn công vào gốc C_3H_3 . So sánh về mật năng lượng, phản ứng thứ nhất có lợi thế hơn do có hàng rào năng lượng thấp hơn, khoảng 14 - 17 kcal/mol, trong khi số liệu này ở phản ứng thứ hai là 23 - 26 kcal/mol. Xét về khía cạnh động học, tốc độ của phản ứng thứ hai chậm hơn rất nhiều so với tốc độ của phản ứng thứ nhất, khoảng 10^6 lần ở 300 K và 10 lần ở 2000 K.

Từ khóa: M06-2X, CCSD(T), TST, RRKM, C_3H_3 , HNCO, HCHO.

1. Đặt vấn đề

Các gốc tự do được biết đến là các chất có khả năng phản ứng hóa học rất cao¹. Chúng có thể phản ứng với các nguyên tử, phân tử hoặc các gốc tự do khác. Trong số các gốc tự do, propargyl (C_3H_3) nhận được nhiều mối quan tâm trong những thập kỷ vừa qua vì những lý do sau: i) nó là loại hợp chất đầu tiên có chứa ba nguyên tử carbon được tìm thấy trong môi trường liên sao;^{2,3} ii) nó là chất trung gian quan trọng trong các quá trình đốt cháy các hydrocarbon như acetylene, butadiene và benzene;^{4,6} iii) nó cũng là tiền chất quan trọng trong việc hình thành các hydrocarbon thơm đơn và đa vòng (PAHs).^{7,8} Thực tế, phản ứng tái kết hợp hai gốc propargyl có thể tạo ra benzene (C_6H_6) hoặc gốc phenyl (C_6H_5), đây được xem là những tiền chất quan trọng trong việc hình thành PAHs và bồ hóng.^{9,10} Khả năng phản ứng cao của C_3H_3 cho phép nó phản ứng với các chất có cấu trúc vỏ đóng

bền vững như HCHO, HNCO, CO, H_2O , NH_3 .¹⁴⁻¹⁷ Trong đó, phản ứng của C_3H_3 với HCHO và HNCO có tính chất tương tự nhau, đều diễn ra theo cơ chế tách và cơ chế cộng hợp. Do đó, việc so sánh cơ chế và động học của 2 phản ứng này sẽ mang đến cái nhìn khái quát về khả năng phản ứng của gốc C_3H_3 với các cấu trúc vỏ đóng, từ đó sẽ rút ra được những kết luận quan trọng liên quan đến 2 phản ứng đặc trưng này.

2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp DFT/M06-2X¹⁸ cùng với bộ cơ sở aug-cc-pVTZ¹⁹ đã được sử dụng để xây dựng PES cho 2 hệ phản ứng $C_3H_3 + HCHO$ và $C_3H_3 + HNCO$. Tất cả các điểm dừng trên PES được xác định bởi tần số dao động: chất phản ứng (RA), trạng thái trung gian (IS) và các chất sản phẩm (PR) chứa tất cả các tần số dương, trong khi trạng thái chuyển tiếp (TS) phải chứa một tần số ảo. Phương pháp CCSD(T)/CBS²⁰ được sử dụng để tính năng lượng

điểm đơn cho các chất. Tất cả các tính toán hóa học lượng tử trong nghiên cứu hiện tại được thực hiện bởi phần mềm Gaussian 16²¹.

Thuyết trạng thái chuyển tiếp (TST)²² và thuyết RRKM²³ đã được sử dụng để tính toán các hằng số tốc độ cho các đường phản ứng ưu tiên trong 2 hệ phản ứng nêu trên. Việc tính toán các giá trị hằng số tốc độ được thực hiện bởi phần mềm Mesmer²⁴. Các giá trị năng lượng CCSD(T)/CBS//M06-2X/aug-cc-pVTZ được sử dụng để tính hằng số tốc độ cho các đường phản ứng trong khoảng nhiệt độ 300 - 2000 K và áp suất 760 Torr.

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả tính bề mặt thế năng của 2 hệ phản ứng nêu trên được thể hiện ở Hình 1 và 2. Sự hình thành các sản phẩm trên cả 2 PES cho thấy cơ chế hình thành các đường phản ứng xảy ra theo hướng tách nguyên tử H hoặc cộng hợp HCHO/HNCO vào gốc propargyl.

Cơ chế tách nguyên tử H: Vì gốc propargyl có cấu trúc không đối xứng, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$, electron tự do có thể dịch chuyển ở 2 vị trí đầu và cuối mạch. Do đó nó có thể tách nguyên tử H của HCHO hoặc HNCO theo 2 cách, tạo thành sản phẩm hydrocarbon là allene ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) hoặc propyne (CH_3-CCH). Đối với hệ phản ứng (I), 2 đường phản ứng tách đi qua 2 trạng thái chuyển tiếp T0/P1 và T0/P2 tạo ra 2 sản phẩm tương ứng là PR1 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HCO}$) và PR2 ($\text{CH}_3-\text{CCH} + \text{HCO}$). Trong đó, T0/P1 có mức năng lượng 17 kcal/mol, nằm cao hơn so với T0/P2 khoảng 2 kcal/mol.

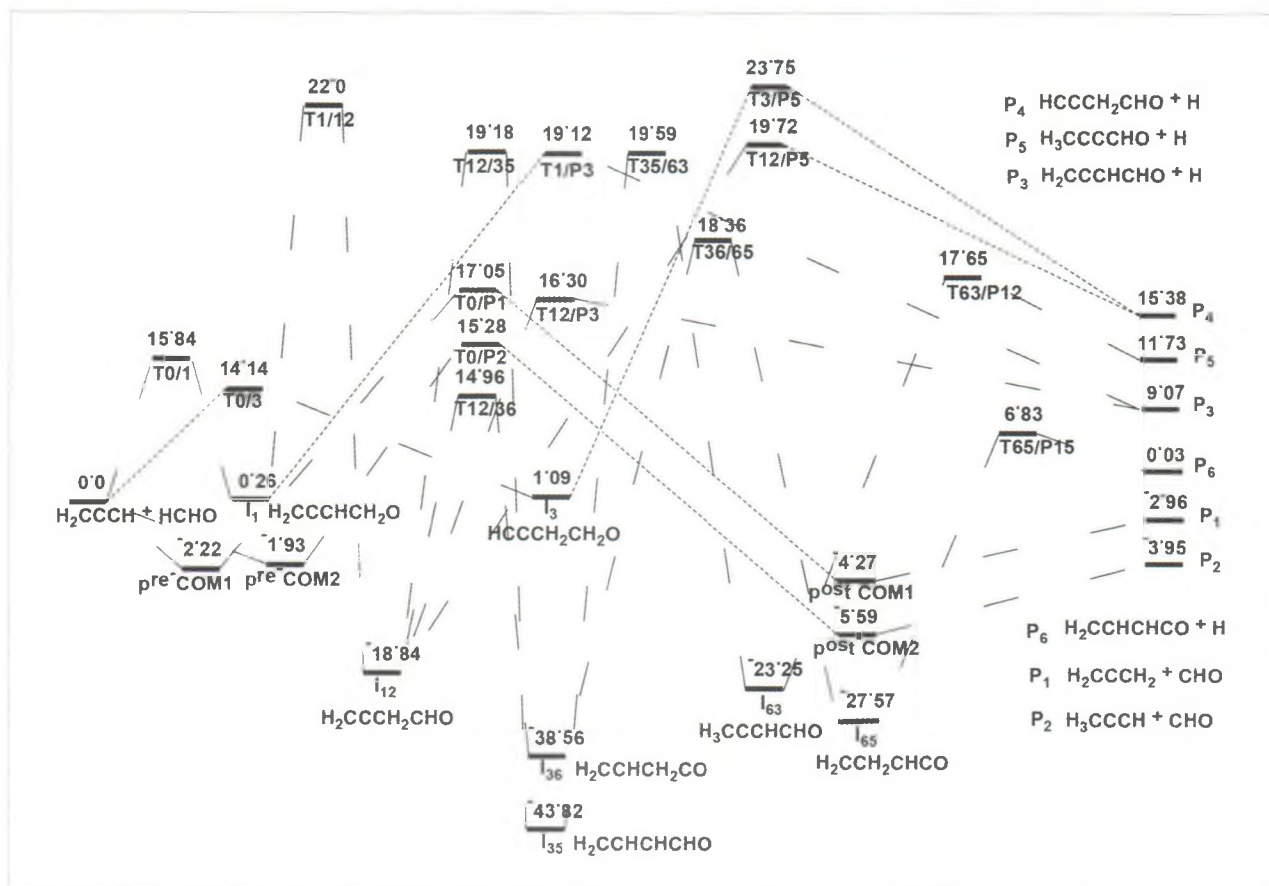
Mặc dù cả 2 đường phản ứng tách của hệ (I) đều trải qua các trạng thái phức chất pre-COM1/pre-COM2 và post-COM1/post-COM2, tuy nhiên chiều sâu giếng thế tại các điểm này rất nông (nhỏ hơn 2,2 kcal/mol), do đó có thể bỏ qua các điểm đó trong quá trình tính toán hằng số tốc độ phản ứng của hệ (I). Đối với hệ phản ứng (II), cũng xuất hiện 2 đường phản ứng tách tương tự như hệ (I). Trong đó, đường thứ nhất tiến hành qua trạng thái chuyển tiếp TOP1 có mức năng lượng 25 kcal/mol sinh ra sản phẩm lưỡng phân tử PR1 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{NCO}$), đường phản ứng thứ hai cần phải vượt qua 23 kcal/mol tại vị trí TOP2 để

hình thành sản phẩm PR2 ($\text{H}_3\text{CCCH} + \text{NCO}$). Có thể thấy rằng, nếu các quá trình tạo ra 2 sản phẩm PR1 và PR2 từ hệ phản ứng (I) đều là các quá trình tỏa nhiệt, thì các quá trình sinh ra 2 sản phẩm PR1 và PR2 từ hệ (II) lại là các quá trình thu nhiệt. Xét về mặt năng lượng, các đường phản ứng tách của hệ (II) phải vượt qua các hàng rào năng lượng cao hơn khoảng 8 kcal/mol so với hệ (I). Như vậy, có thể kết luận sơ bộ rằng 2 sản phẩm tách PR1 và PR2 của hệ (I) dễ được sinh ra hơn so với 2 sản phẩm tách PR1 và PR2 của hệ (II).

Cơ chế cộng hợp: Bề mặt thế năng hiển thị ở Hình 1 và Hình 2 chỉ ra rằng quá trình cộng hợp chỉ xảy ra khi các nguyên tử C, N, hoặc O của các chất HCHO/HNCO tấn công vào 2 đầu mạch của gốc propargyl ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$). Tuy nhiên, phản ứng cộng hợp của nguyên tử O ở cả 2 hợp chất đều phải vượt qua những hàng rào năng lượng rất cao (~ 100 kcal/mol), do đó có thể bỏ qua những phản ứng này khi xét về cơ chế của chúng. Như vậy, đối với HCHO, khi cộng hợp vào mạch carbon của C_3H_3 sẽ tạo ra 2 hợp chất trung gian I₁ ($\text{CH}_2\text{CCHCH}_2\text{O}$) và I₃ ($\text{CHCCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Còn đối với HNCO, sự cộng hợp của nguyên tử N và C vào C_3H_3 sẽ sinh ra 4 đồng phân IS1 ($\text{CH}_2\text{CCHNHCO}$), IS2 ($\text{CH}_2\text{CCHCONH}$), IS3 ($\text{CHCCH}_2\text{NHCO}$) và IS4 ($\text{CHCCH}_2\text{CONH}$).

Xét về cơ chế phản ứng, I₁ và I₃ chỉ được tạo ra khi các chất phản ứng C_3H_3 và HCHO vượt qua trạng thái chuyển tiếp T0/1 và T0/3 ở các mức năng lượng tương ứng là 16 và 14 kcal/mol. Đối với hệ phản ứng $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{HNCO}$, các trạng thái trung gian IS1 ÷ IS4 sẽ được sinh ra khi các chất phản ứng có đủ năng lượng để vượt qua T0/1 (26), T0/2 (24), T0/3 (24) và T0/4 (23 kcal/mol). Xét về mặt nhiệt động học, tất cả các đường phản ứng cộng trong cả 2 hệ đều diễn ra theo chiều hướng thu nhiệt; cụ thể, đường phản ứng sinh ra I1 và I2 trong hệ (I) cần thu vào lượng nhiệt tương ứng là 0,26 và 1,09 kcal/mol, trong khi đó 4 đường phản ứng trong hệ (II) sinh ra IS1, IS2, IS3 và IS4 cần cung cấp các lượng nhiệt tương ứng là 0,68, 4,6, 8,0 và 14,3 kcal/mol. Rõ ràng là các sản phẩm cộng của hệ (II) kém bền vững hơn nhiều so với các sản phẩm cộng của hệ (I). Xét về mặt năng lượng, các đường phản ứng

Hình 1: Bề mặt thế năng của hệ phản ứng $C_3H_3 + HCHO$ được tính toán ở mức $CCSD(T)/CBS//M06-2X/aug-cc-pVTZ + ZPVE$



sinh ra sản phẩm trung gian của hệ (I) cũng thuận lợi hơn so với các đường phản ứng sinh ra IS1 ÷ IS4 của hệ (II), vì hàng rào năng lượng T0/1 và T0/2 thấp hơn so với T0/1 ÷ T0/4 khoảng 10 kcal/mol.

Sau khi các sản phẩm cộng hợp trung gian được hình thành, chúng có thể chuyển vị nội phân tử hoặc cắt đứt mạch để sinh ra các chất đồng phân hoặc sản phẩm lưỡng phân tử như đã thấy ở hình 1 và hình 2. Trong đó, hệ phản ứng (I) sinh ra 4 sản phẩm P₃ (CH₂CCHCHO + H), P₄ (CHCCH₂CHO + H), P₅ (CH₃CCCHO + H) và P₆ (CH₂CHCHCO + H), hệ phản ứng (II) sinh ra các sản phẩm từ PR3 đến PR11. So sánh hàng rào năng lượng, các sản phẩm sinh ra từ hệ (I) thuận lợi hơn so với hệ (II); ví dụ: trạng thái chuyển tiếp cao nhất mà hệ (I) phải trải qua chỉ là 24 kcal/mol (T3/P5, Hình 1), trong khi đó TS thấp nhất mà hệ (II) cần phải đi qua đã lên tới 26,5 kcal/mol (T3P10, Hình 2). Ngoài ra, các

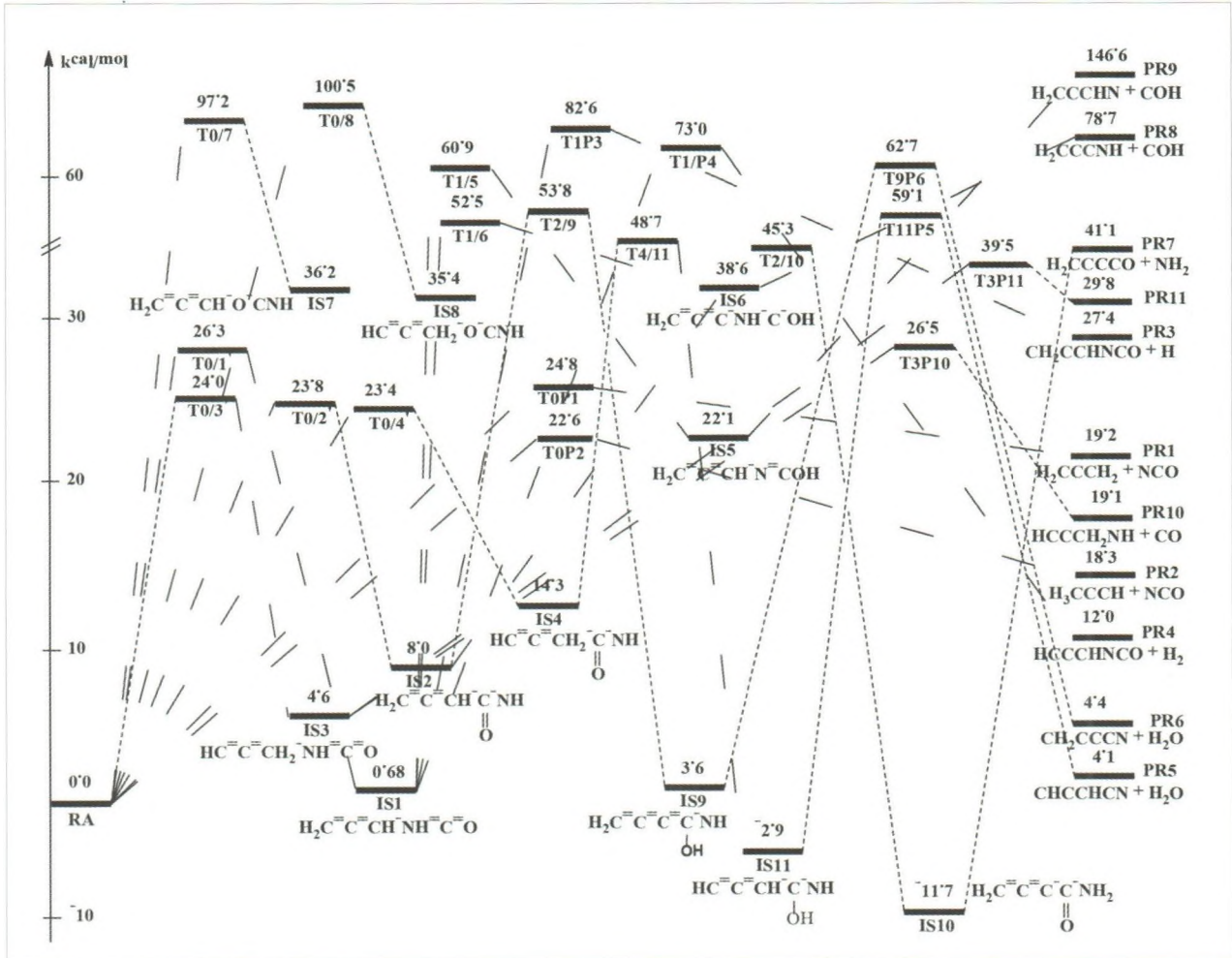
đường phản ứng dẫn đến các sản phẩm cuối cùng của cả 2 hệ đều thu nhiệt, tuy nhiên lượng nhiệt thu vào của hệ (I) thấp hơn khá nhiều so với lượng nhiệt cần thu vào của hệ (II), 15 kcal/mol so với 147 kcal/mol, chứng tỏ rằng các sản phẩm của hệ (II) kém bền vững hơn về mặt nhiệt động so với các sản phẩm của hệ (I).

Từ những phân tích ở trên về cơ chế phản ứng cho cả 2 hệ $C_3H_3 + HCHO$ và $C_3H_3 + HNCO$, có thể thấy rằng HCHO dễ dàng tham gia phản ứng hơn so với HNCO khi tấn công vào gốc C_3H_3 .

4. So sánh tốc độ phản ứng giữa 2 hệ $C_3H_3 + HCHO$ (I) và $C_3H_3 + HNCO$ (II)

Tốc độ phản ứng của 2 hệ nêu trên được xác định thông qua hằng số tốc độ của các đường phản ứng ưu tiên trong từng hệ. Đối với hệ phản ứng (I), chỉ có các đường phản ứng theo cơ chế tách và 2 đường phản ứng theo cơ chế cộng hợp sinh ra I₁ và

Hình 2: Bề mặt thế năng của hệ phản ứng $C_3H_3 + HNCO$ được tính toán ở mức CCSD(T)/CBS//M06-2X/aug-cc-pVTZ + ZPVE



I_2 được xem xét để tính hằng số tốc độ phản ứng, các đường còn lại có năng lượng rất cao, do đó chúng sẽ không được xem xét trong quá trình tính động học cho hệ (I). Tương tự như vậy, đối với hệ phản ứng (II), 2 đường phản ứng theo cơ chế tách và 4 đường phản ứng đầu vào theo cơ chế cộng sinh ra $IS1 \div IS4$ sẽ được xem xét để tính hằng số tốc độ phản ứng. Kết quả tính hằng số tốc độ được trình bày trong Bảng 1 (hệ I) và Bảng 2 (hệ II).

Từ Bảng 1 và 2 có thể nhận thấy, hằng số tốc độ của các đường phản ứng xảy ra theo cơ chế tách ở cả 2 hệ đều tăng khi nhiệt độ tăng. Cụ thể, 2 đường phản ứng tách của hệ (I) có hằng số tốc độ tăng từ $k_1 = 1,04 \cdot 10^{-26}$ và $k_2 = 5,52 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lên $5,95 \cdot 10^{-14}$ và $2,60 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3$

$\text{molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ khi tăng nhiệt độ từ 300 lên 2000 K. Trong khi đó, 2 đường phản ứng tách của hệ (II) có hằng số tốc độ tăng từ $k_{01} = 4,64 \cdot 10^{-32}$ và $k_{02} = 1,19 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lên $8,71 \cdot 10^{-15}$ và $8,08 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Để nhận thấy, k_1 và k_2 lớn hơn rất nhiều so với k_{01} và k_{02} ở vùng nhiệt độ thấp, khoảng $10^5 \div 10^6$ lần ở 300 K, tuy nhiên sự khác biệt này sẽ giảm dần khi nhiệt độ tăng, ví dụ ở 2000 K, k_1 và k_2 chỉ bé hơn k_{01} và k_{02} khoảng $10^1 \div 10^2$ lần. Như vậy, mặc dù đã có sự thu hẹp về khoảng cách nhưng nhìn chung hằng số tốc độ tách của hệ (II) bé hơn hằng số tốc độ của hệ (I) rất nhiều khi xét trên miền nhiệt độ từ 300 đến 2000 K. Điều này hoàn toàn phù hợp với sự phân tích về mặt năng lượng ở trên.

Bảng 1. Kết quả tính hằng số tốc độ k (cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) cho hệ phản ứng C₃H₃ + HCHO (I) trong khoảng nhiệt độ 300-2000 K và áp suất 760 Torr

T (K)	k ₁ (RA → P ₁)	k ₂ (RA → P ₂)	k ₃ (RA → I ₁)	k ₄ (RA → I ₃)	k _{total} (I)
300	1.04E-26	5.52E-25	1.60E-25	1.37E-24	2.09E-24
500	2.92E-21	4.77E-20	1.70E-21	2.78E-21	5.51E-20
700	9.09E-19	9.05E-18	1.05E-21	5.70E-22	9.96E-18
900	2.76E-17	2.08E-16	9.70E-23	5.76E-23	2.36E-16
1100	2.80E-16	1.77E-15	1.08E-23	6.94E-24	2.05E-15
1300	1.54E-15	8.57E-15	1.46E-24	9.83E-25	1.01E-14
1500	5.76E-15	2.93E-14	2.29E-25	1.60E-25	3.51E-14
1700	1.67E-14	7.91E-14	4.09E-26	2.96E-26	9.58E-14
1900	4.03E-14	1.80E-13	8.21E-27	6.09E-27	2.21E-13
2000	5.95E-14	2.60E-13	3.82E-27	2.87E-27	3.19E-13

Bảng 2. Kết quả tính hằng số tốc độ k (cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) cho hệ phản ứng C₃H₃ + HNCO (II) trong khoảng nhiệt độ 300-2000 K và áp suất 760 Torr

T (K)	k ₀₁	k ₀₂	k ₀₃	k ₀₄	k ₀₅	k ₀₆	k _{total} (II)
300	4.63E-32	1.19E-30	3.26E-33	1.03E-31	1.91E-31	3.69E-31	1.91E-30
500	1.93E-24	1.11E-23	1.80E-25	1.06E-24	2.44E-24	1.77E-24	1.85E-23
700	5.11E-21	1.51E-20	3.75E-22	9.35E-22	2.57E-21	8.08E-22	2.49E-20
900	4.96E-19	1.00E-18	2.45E-20	2.78E-20	9.07E-20	1.87E-20	1.66E-18
1100	1.03E-17	1.63E-17	2.96E-19	1.82E-19	5.93E-19	1.17E-19	2.78E-17
1300	9.22E-17	1.22E-16	1.27E-18	5.99E-19	1.74E-18	3.74E-19	2.18E-16
1500	4.89E-16	5.67E-16	2.83E-18	1.36E-18	3.48E-18	8.06E-19	1.06E-15
1700	1.84E-15	1.92E-15	4.62E-18	2.49E-18	5.65E-18	1.36E-18	3.77E-15
1900	5.43E-15	5.22E-15	6.46E-18	3.81E-18	8.07E-18	1.96E-18	1.07E-14
2000	8.71E-15	8.08E-15	7.38E-18	4.52E-18	9.33E-18	2.25E-18	1.68E-14

Đối với các đường phản ứng cộng hợp, hằng số tốc độ của chúng có qui luật thay đổi không giống nhau. Cụ thể, ở hệ phản ứng (I) hằng số tốc độ k_3 và k_4 tăng trong khoảng nhiệt độ từ 300 đến 500 K, tuy nhiên giá trị của chúng lại giảm xuống trong khoảng nhiệt độ (500 - 2000 K). Trong khi đó, ở hệ phản ứng (II) các giá trị hằng số tốc độ $k_{03} \div k_{06}$ tăng đều trên toàn khoảng nhiệt độ (300 - 2000 K). Điều này chứng tỏ rằng I_1 và I_3 được tạo ra ở hệ (I) có độ bền kém hơn so với $IS1 \div IS4$ ở hệ (II) trong vùng nhiệt độ trên 500 K; ở vùng nhiệt độ dưới 500 K, tốc độ tạo thành I_1 và I_3 lớn hơn rất nhiều so với tốc độ tạo thành $IS1 \div IS4$, ví dụ ở 300 K: $k_3 = 1,6 \cdot 10^{-25}$ và $k_4 = 1,37 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, trong khi đó, $k_{03} \div k_{06}$ có giá trị $3,26 \cdot 10^{-33} \div 3,69 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Xét tổng thể, hằng số tốc độ chung cho cả đường phản ứng tách và đường phản ứng cộng ở hệ (I), k_{total} (I), lớn hơn rõ rệt so với hằng số tốc độ chung của hệ (II), k_{total} (II) (số liệu ở Bảng 1 và 2). Kết quả này hoàn toàn hợp lý vì năng lượng hoạt hóa của hệ (I) thấp hơn nhiều so với năng lượng hoạt hóa của hệ (II) như đã được phân tích chi tiết ở phần trên. Như vậy, một lần nữa có thể khẳng định sự tấn công của HCHO vào gốc propargyl luôn đạt hiệu quả tốt hơn so với HNCO.

5. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xây dựng được PES cho 2 hệ phản ứng $C_3H_3 + HCHO$ (I) và $C_3H_3 + HNCO$ (II) bằng việc sử dụng phương pháp

phần mềm mật độ DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ cho việc tối ưu hóa cấu trúc và phương pháp chùm tương tác CCSD(T)/CBS(T,Q,5) cho việc tính năng lượng điểm đơn của các chất. Từ PES cho thấy cả 2 hệ phản ứng đều có thể xảy ra theo cơ chế tách nguyên tử H và cơ chế cộng hợp HCHO/HNCO vào gốc C_3H_3 . Kết quả tính toán đã chỉ ra rằng hệ phản ứng (I) thuận lợi hơn rất nhiều về mặt năng lượng so với hệ phản ứng (II).

Kết quả tính động học cho thấy tốc độ phản ứng tách của hệ (I) lớn gấp $10^5 \div 10^6$ lần ở 300 K và $10^1 \div 10^2$ lần ở 2000 K so với hệ (II). Trong khi đó, tốc độ phản ứng cộng của hệ (I) lớn hơn khoảng $10^1 \div 10^7$ lần so với hệ (II) ở vùng nhiệt độ thấp ($T < 500$ K), ở vùng nhiệt độ cao ($T > 500$ K), tốc độ cộng hợp của hệ (I) giảm đáng kể do quá trình hình thành hợp chất trung gian I_1 và I_3 không bền vững. Tuy nhiên, nếu xét tổng hợp chung cho cả 2 trường hợp cộng và tách thì tốc độ phản ứng của hệ (I) vẫn lớn hơn rất nhiều so với tốc độ của hệ (II).

Kết luận chung, xét trên cả phương diện năng lượng và động học, phản ứng tương tác giữa HCHO với C_3H_3 chiếm ưu thế hơn so với phản ứng $C_3H_3 + HNCO$. Các kết quả tính toán trong nghiên cứu này không chỉ làm sáng tỏ sự cạnh tranh của 2 hợp chất HCHO/HNCO khi tấn công vào gốc propargyl mà còn là cơ sở dữ liệu quan trọng cho nghiên cứu thực nghiệm cũng như những nghiên cứu lý thuyết liên quan đến các hợp chất kể trên ■

Lời cảm ơn:

Xin chân thành cảm ơn Trung tâm tính toán hiệu năng cao (NCHC) của Đài Loan đã cho phép chúng tôi sử dụng hệ thống máy chủ để thực hiện đề tài. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2021-PC-046

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Rahman K. (2007). Studies on free radicals, antioxidants, and co-factors. *Clin. Interv. Agin.*, 2, 219-236.
2. Herbst E. (1995). Chemistry in the interstellar medium. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 46, 27-54.
3. Bettens R. P. A., Herbst E. (1996). The abundance of very large hydrocarbons and carbon clusters in the diffuse interstellar medium. *J. Astrophys.*, 468, 686-693.

4. Pope C. J., Miller J. A. (2000). Exploring old and new benzene formation pathways in low-pressure premixed flames of aliphatic fuels. *Proceed. Combust. Inst.*, 28, 1519-1527.
5. Kaiser R. I., Lee Y. T., Suits A. G. (1996). Crossed-beam reaction of carbon atoms with hydrocarbon molecules. I. Chemical dynamics of the propargyl radical formation, $C_3H_3(X^2B_2)$, from reaction of $C(^3P_j)$ with ethylene, $C_2H_4(X^1A_g)$. *J. Chem. Phys.*, 105, 8705-8720.
6. Canosa-Mas, C. E., Ellis M., Frey H. M., Walsh R. (1984). The formation of C_3H_3 (Propynyl) radicals in the reaction of $CH_2(^1A_1)$ with acetylene. *Int. J. Chem. Kinet.*, 16, 1103-1110.
7. Joblin C., Tielens A. G. G. M., Cherchneff I. (2011). The formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in evolved circumstellar environments. *Euro. Astro. Soc. Pub. Seri.*, 46, 177-189.
8. D'Anna A., Violi A. (2005). Detailed modeling of the molecular growth process in aromatic and aliphatic premixed flames. *J. Ener. Fuel.*, 19, 79-86.
9. Miller J. A., Klippenstein S. J. (2001). The recombination of propargyl radicals: Solving the master equation. *J. Phys. Chem. A*, 105, 7254-7266.
10. Miller J. A., Klippenstein S. J. (2003). The recombination of propargyl radicals and other reactions on a C_6H_6 potential. *J. Phys. Chem. A*, 107, 7783-7799.
11. Park J., Nguyen H. M. T., Xu Z. F., Lin M. C. (2009). Kinetic study of the 2-Naphthyl ($C_{10}H_7$) radical reaction with C_2H_2 . *J. Phys. Chem. A*, 113, 12199-12206.
12. Geppert W. D., Eskola A. J., Timonen R. S., Halonen L. (2004). Kinetics of the reactions of vinyl (C_2H_3) and propargyl (C_3H_3) radicals with NO_2 in the temperature range 220-340 K. *J. Phys. Chem. A*, 108, 4232-4238.
13. Wang X., Song J., Gang L., Li Z. (2019). Theoretical study on the reaction of nitric oxide with propargyl radical. *J. Phys. Chem. A*, 123, 1015-1021.
14. Pham T. V. (2019). Theoretical investigation on mechanism, thermochemistry, and kinetics of the gas-phase reaction of 2-propargyl radical with formaldehyde. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 35, 884-891.
15. Pham T. V., Anh V. T. (2021). Gas phase reaction of isocyanic acid: Kinetics, mechanisms, and formation of isopropyl aminocarbonyl. *ACS Omega*, 6(50), 34661-34674.
16. Pham T. V., Tue N. N., Hoang T. T. T. (2021). Computational investigation on the formation and decomposition reactions of the C_4H_3O compound. *ACS Omega*, 6(28), 17965-17976.
17. Hue M. T. N., Pham T. V., Hung V. H., et al. (2020). Mechanism and kinetics of the reaction of the 2-propargyl radical with ammonia. *Int. J. Chem. Kinet.*, 52(2), 84-91.
18. Zhao Y., Truhlar D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 120, 215-241.
19. Kendall R. A., Dunning Jr. T. H., Harrison R. J. (1992). Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, 96, 6796-6806.
20. Gonzalez C., Schlegel H. B. (1990). Reaction path following in mass-weighted internal coordinates. *J. Chem. Phys.*, 94, 5523-5527.
21. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al. (2016). *Gaussian 16*. Wallingford CT, USA: Gaussian, Inc.
22. Eyring H. (1935). The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 3, 107-115.
23. Holbrook K. A., Pilling M. J., Robertson S. H. (1996). *Unimolecular Reactions*. Wiley.
24. Glowacki D. R., Liang C. H., Morley C., et al. (2012). MESMER: an open-source master equation solver for multi-energy well reactions. *J. Phys. Chem. A*, 116, 9545-9560.

Ngày nhận bài: 1/3/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 1/4/2022

Ngày chấp nhận đăng bài: 11/4/2022

Thông tin tác giả:

1. PHẠM VĂN TIẾN^{1*}

2. NGUYỄN TRỌNG NGHĨA¹

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

*Tác giả liên hệ: Email: tienxp@gmail.com

COMPARISON OF THE REACTIVITY OF C₃H₃ WITH HCHO AND HNCO

● PHAM VAN TIEN¹

● NGUYEN TRONG NGHIA¹

¹School of Chemical Engineering

Hanoi University of Science and Technology

ABSTRACT:

In this study, the reaction systems of C₃H₃ + HCHO and C₃H₃ + HNCO have been investigated at the CCSD(T)/CBS(T,Q,5)//M06-2X/aug-cc-pVTZ level of theory in conjunction with the kinetic models TST and RRKM/ME. Both reactions can occur by the abstraction mechanism or by the addition mechanism when HCHO or HCNO attacks the C₃H₃ radical. In terms of energy, the first reaction mechanism is more advantageous due to its lower energy barriers, about 14 - 17 kcal/mol, while the values for the second reaction mechanism are 23 - 26 kcal/mol. In terms of kinetics, the rate of the second reaction mechanism is much slower than that of the first reaction mechanism, about 10⁶ times at 300 K and 10 times at 2000 K.

Keywords: M06-2X, CCSD(T), TST, RRKM, C₃H₃, HNCO, HCHO.