

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG THỂ HALOGEN CỦA MỘT SỐ ANKAN THUỘC CHƯƠNG TRÌNH HÓA HỌC PHỔ THÔNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN

Lê Khắc Phương Chi¹, Vi Hữu Việt¹, Thạch Nam Mỹ²

¹Trường Đại học Tây Bắc, ²Trường Đại học sư phạm Hà Nội

Tóm tắt: Cấu trúc của một số ankan (metan, etan, propan, n-butan, iso-butan) được chúng tôi nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) B3LYP với bộ hàm cơ sở 6-311++G(d,p). Từ đó, chúng tôi đã thu được kết quả về độ dài liên kết, góc liên kết và momen lưỡng cực; tính được ΔH (hiệu ứng nhiệt) của từng phản ứng giữa ankan (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) với halogen; tính E_a (năng lượng hoạt hóa) của từng phản ứng giữa ankan (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) với Cl_2 , và rút ra được quy luật thể halogen vào ankan. Một số kết quả nghiên cứu đã được so sánh với số liệu thực nghiệm cho thấy sự phù hợp tốt.

Từ khóa: Etan, metan, propan, n-butan, iso-butan, phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT).

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong chương trình giáo dục phổ thông hiện hành (16/2006/QĐ-BGDĐT), học sinh học môn hóa học 9, 11 được học về một loại hiđrocacbon no là ankan. Ankan là hiđrocacbon no (hay hiđrocacbon no bão hòa tuần hoàn), khi ở điều kiện thường khó tham gia phản ứng với axit, kiềm, các chất oxi hóa và phản ứng cộng. Nhưng khi có ánh sáng chiếu vào hoặc đun nóng ankan tham gia phản ứng thế với halogen. Ngoài ra ankan còn tham gia phản ứng tách với điều kiện nhiệt độ, áp suất, xúc tác thích hợp và tham gia phản ứng cháy. Trong phân tử ankan, tính chất hóa học đặc trưng của nó là phản ứng thế với halogen (X: F, Cl, Br, I), thường tốc độ và khả năng thế của ankan với halogen thường được đo

bằng năng lượng hoạt hoá hay hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Ankan được coi là hiđrocacbon no quan trọng nhất có nhiều ứng dụng. Ngoài ra sản phẩm của ankan (dẫn xuất halogen) có nhiều ứng dụng quan trọng trong đời sống như: làm chất gây tê, làm dung môi, điều chế các chất sinh hàn,... Một số ankan có tầm quan trọng và có nhiều ứng dụng trong hóa học hữu cơ như metan (CH_4), etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), butan (có 2 đồng phân cấu tạo là n-butan, iso-butan) [1].

Tuy nhiên, khái niệm trừu tượng của lý thuyết về cấu tạo chất, các quy luật thế H của ankan, học sinh phải học một cách cưỡng ép, công nhận. Vì vậy việc sử dụng các phương pháp tính toán hoá lượng tử để khảo sát, kiểm chứng một cách định lượng về độ bền, cấu trúc

phân tử, độ dài liên kết, khả năng phản ứng của các hợp chất hữu cơ này là rất cần thiết trong việc dạy và học hoá học ở trường phổ thông.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 [2], với sự hỗ trợ của một số phần mềm như GaussView 5.0, Chemcraft, ... Khảo sát, tối ưu hóa cấu trúc bằng phương pháp B3LYP/6-311++G(d,p) thu được kết quả về độ dài liên kết, góc liên kết và momen lưỡng cực.

Chúng tôi cũng tiến hành tối ưu hóa tất cả các chất tham gia phản ứng, các sản phẩm dự kiến, từ đó đánh giá sơ bộ về độ bền của trạng thái ban đầu cũng như hệ sản phẩm. Từ đó tính được ΔH (hiệu ứng nhiệt) của từng phản ứng giữa ankan (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_8) với

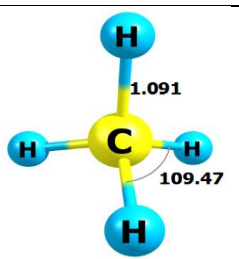
halogen. Tiếp theo chúng tôi khảo sát các chất trung gian (IS) và các trạng thái chuyển tiếp (TS) cũng bằng phương pháp trên để thu được các kết quả chính xác hơn về các thông số các giá trị năng lượng. Từ đó tính E_a (năng lượng hoạt hóa) của từng phản ứng giữa ankan (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_8) với Cl_2 . Một số kết quả tính toán của chúng tôi được so sánh với kết quả thực nghiệm cho sự phù hợp tốt.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

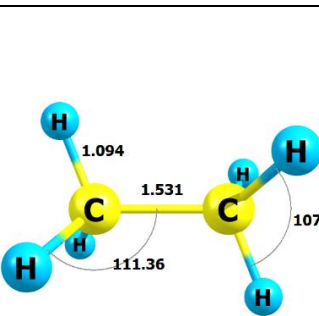
- Khảo sát phương pháp và bộ hàm

Các kết quả tính toán với phương pháp B3LYP/6-311++G(d,p) cho các hợp chất metan, etan, propan, butan cho kết quả phù hợp so với thực nghiệm, sai số bé, chứng tỏ phương pháp và bộ hàm được lựa chọn hoàn toàn phù hợp và có độ tin cậy cao.

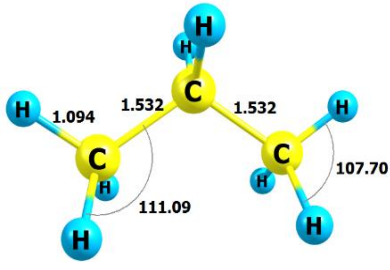
Bảng 1: Độ dài liên kết, góc liên kết và momen lưỡng cực của metan.

		C-H (\AA)	H-C-H ($^\circ$)	μ
	Tính toán	1,091	109,5	0,000
Thực nghiệm	1,087	109,5	0,000	
Sai số so với thực nghiệm	0,36%	0,00%	0,00%	

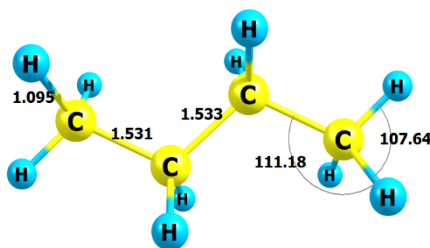
Bảng 2: Độ dài liên kết, góc liên kết và momen lưỡng cực của etan.

		C-H (\AA)	C-C ($^\circ$)	H-C-H ($^\circ$)	H-C-C ($^\circ$)	μ
	Tính toán	1,094	1,531	107,5	111,4	0,000
Thực nghiệm	1,101	1,536	109,5	109,6	0,000	
Sai số so với thực nghiệm	0,63%	0,32%	1,82%	1,64%	0%	

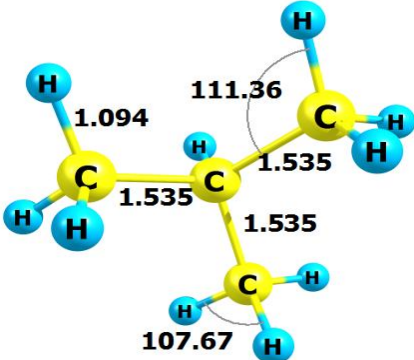
Bảng 3: Độ dài liên kết, góc liên kết và momen lưỡng cực của propan.

	C-H $\overset{\circ}{\text{Å}}$	C-C ($^{\circ}$)	H-C-H ($^{\circ}$)	H-C-C ($^{\circ}$)	μ	
	Tính toán	1,094	1,532	107,8	111,1	0,089
	Thực nghiệm	1,107	1,541	107	112	-
	Sai số so với thực nghiệm	1,17%	0,58%	0,74%	0,80%	-

Bảng 4: Độ dài liên kết, góc liên kết và momen lưỡng cực của n-butan.

	C-H $\overset{\circ}{\text{Å}}$	C1-C2 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	C2-C3 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	H-C-H C ($^{\circ}$)	H-C-C C ($^{\circ}$)	μ	
	Tính toán	1,095	1,531	1,533	107,6	111,0	0,000
	Thực nghiệm	1,117	1,531	-	-	110,0	0,000
	Sai số so với thực nghiệm	1,97%	0%	-	-	0,91%	0%

Bảng 5: Độ dài liên kết, góc liên kết và momen lưỡng cực của iso-butan.

	C-H $\overset{\circ}{\text{Å}}$	C1-C2 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	C2-C3 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	H-C-H C ($^{\circ}$)	H-C-C C ($^{\circ}$)	μ	
	Tính toán	1,094	1,535	1,535	107,7	111,4	0,136
	Thực nghiệm	-	-	-	-	-	-

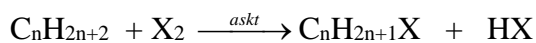
Phản ứng thế của ankan với halogen (X: F₂, Cl₂, Br₂).

Năng lượng hoạt hóa hay hiệu ứng nhiệt của phản ứng giải thích quy luật thế, so sánh khả

năng tham gia phản ứng thế của metan, etan, propan, butan (n-butan, isobutan) với halogen (X: F₂, Cl₂, Br₂).

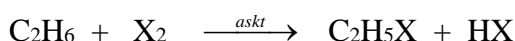
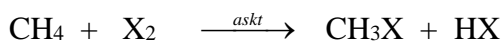
Về mặt hiệu ứng nhiệt của phản ứng

- Phương trình tổng quát

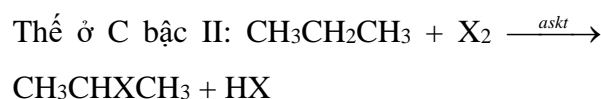


$$\Delta H^0_{(p.ư)} = \sum \Delta H_{(sản\ phẩm)} - \sum \Delta H_{(các\ chất\ tham\ gia\ phản\ ứng)}$$

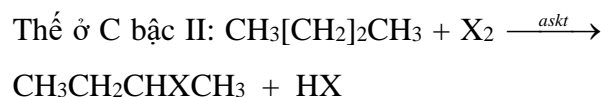
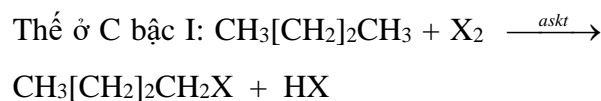
Phương trình phản ứng:



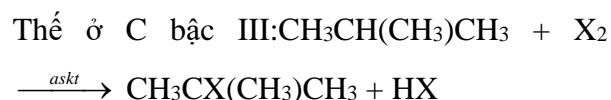
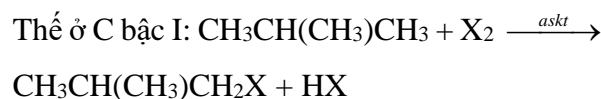
C₃H₈ với halogen



n- butan với halogen



iso-butan với halogen



Bảng 6. Hiệu ứng nhiệt (ΔH) của phản ứng metan, etan, propan, butan với halogen.

			$\Delta H_{p.ư} (F)$	$\Delta H_{p.ư} (Cl)$	$\Delta H_{p.ư} (Br)$
metan			-104,49	-31,01	-6,84
etan			-111,09	-35,50	-10,77
Propan		C1	-110,90	-35,63	-10,88
		C2	-115,82	-38,27	-13,01
butan	n-butan	C1	-110,82	-35,61	-10,88
		C2	-115,78	-38,17	-12,82
	Isobutan	C1	-111,00	-35,40	-10,52
		C2	-118,84	-39,49	-13,71

Nhận xét:

- Phản ứng thế H của ankan với F₂ xảy ra mãnh liệt hơn so với thế Cl₂, còn phản ứng thế H của ankan với Cl₂ mạnh hơn so phản ứng thế H của ankan với Br₂. Do hiệu ứng nhiệt của phản ứng thế với F₂ tỏa ra rất lớn so phản ứng với Cl₂, còn hiệu ứng nhiệt phản ứng với Cl₂ lớn hơn

so phản ứng với Br₂. Điều này giải thích tại sao các ví dụ trong sách giáo khoa ở phổ thông không lấy ví dụ phản ứng với F₂ hoặc Br₂ mà lại lấy ví dụ minh họa phản ứng với Cl₂. Qua quá trình tính toán ta thấy nếu cho ankan thực hiện phản ứng thế với F₂, thì hiệu ứng nhiệt của phản ứng này tỏa ra rất lớn, nhiệt sinh ra sẽ phá

hủy chất phản ứng. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả thí nghiệm thực tế. Còn đối với Br₂ khả năng xảy ra phản ứng thế chậm hơn.

- Trường hợp thế ở C bậc cao và bậc thấp: Khi thực hiện phản ứng thế H ở C bậc cao của ankan với halogen, thì khả năng xảy ra phản ứng mạnh hơn so với khả năng phản ứng thế H ở C bậc thấp của ankan. Vì phản ứng thế H ở C bậc cao có hiệu ứng nhiệt tỏa ra cao so với phản ứng thế H ở C bậc thấp.

Như vậy, kết quả tính toán hoàn toàn phù hợp với quy tắc thế halogen vào ankan được trình bày trong sách giáo khoa hóa học lớp 11.

Bảng 7: Hiệu ứng nhiệt (ΔH) và năng lượng hoạt hóa (E_a) của ankan (metan, etan, propan, n-butan, isobutan) với Cl₂.

Phản ứng	Sản phẩm	ΔH (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)
CH ₄ + Cl ₂	CH ₃ Cl + HCl	-31,01	31,57
C ₂ H ₆ + Cl ₂	C ₂ H ₅ Cl + HCl	-35,50	25,43
C ₃ H ₈ + Cl ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl + HCl	-35,63	25,84
	CH ₃ CHClCH ₃ + HCl	-38,27	20,77
C ₄ H ₁₀ + Cl ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl + HCl	-35,61	25,56
	CH ₃ CH ₂ CHClCH ₃ + HCl	-38,17	20,81
	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ Cl + HCl	-35,40	25,94
	CH ₃ -CCl(CH ₃)CH ₃ + HCl	-39,49	20,82

Nhận xét

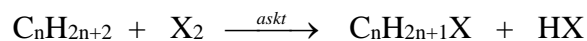
Dựa vào động học (năng lượng hoạt hóa) phản ứng nào có năng lượng hoạt hóa càng nhỏ thì càng dễ xảy ra và ngược lại.

- Khi hệ số C tăng dần ta thấy khả năng xảy ra phản ứng thế được xếp như sau: CH₄ < iso-C₄H₁₀ (ở C bậc I) < C₃H₈ (C bậc I) < n-C₄H₁₀

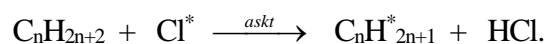
VỀ MẶT ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG

Khi thực hiện phản ứng thế của metan, etan, propan, butan (n-butan, isobutan) với Clo:

Phương trình tổng quát



$$\Delta H^0(p.ứ) = \sum \Delta H_{(sản\ phẩm)} - \sum \Delta H_{(các\ chất\ tham\ gia\ phản\ ứng)}$$



$$E_a = TS(C_nH_{2n+1}^* + HCl) - (EC_nH_{2n+2} + ECl^*)$$

(ở C bậc I) < C₂H₆ < iso-C₄H₁₀ (ở C bậc II) < n-C₄H₁₀ (ở C bậc II) < C₃H₈ (C bậc II).

- Khi thế vào C bậc thấp hoặc bậc cao, thì khả năng xảy ra phản ứng thế: Theo bảng số liệu năng lượng hoạt hóa tính toán tìm được ở trên ta thấy khả năng phản ứng thế của thế H của propan, n-butan và iso-butan với clo, nếu thế ở C bậc cao phản ứng xảy ra nhanh và mạnh hơn

thế ở C bậc thấp. Vì năng lượng hoạt hóa của phản ứng thế ở C bậc cao luôn nhỏ hơn năng lượng hoạt hóa của phản ứng thế ở C bậc thấp. Như vậy, dù ở phương diện về nhiệt động hay động hóa học phản ứng thế H bằng halogen của C bậc cao trong ankan xảy ra nhanh và mạnh hơn thế ở C bậc thấp. Một lần nữa cho thấy sự đúng đắn của quy tắc thế halogen vào ankan được trình bày trong sách giáo khoa hóa học phổ thông.

KẾT LUẬN

1. Đã chọn được phương pháp và bộ hàm cơ sở thích hợp cho hệ chất nghiên cứu
2. Kết quả tính toán của chúng tôi được so sánh với thực nghiệm và cho sự phù hợp tốt. Sai số lớn nhất so với thực nghiệm là 1,97%.

3. Khả năng tham gia phản ứng thế halogen vào ankan nghiên cứu tuân theo quy luật thế được trình bày trong sách giáo khoa hóa học phổ thông.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đỗ Đình Rãng, Đặng Đình Bạch, Lê Thị Anh Đào, Nguyễn Mạnh Hà, Nguyễn Thị Thanh Phong, *Hóa học hữu cơ 1,2,3*, Nhà xuất bản Giáo dục 2006.
- [2] M. R. Zakin, D. M. Cox and A. Kaldor (1988), *J, Chem, Phys*, 89, 1201.
- [3] Nguyễn Xuân Trường, Lê Mậu quyền, Phạm Văn Hoan, Lê Chí Kiên, *Hóa học 11*, Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam 2010.
- [4] Trần Quốc Sơn, *Cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ tập 1,2*, NXB Giáo dục 1979.

A THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURES AND REACTIVITY OF SOME ALKANES BY METHOD CHEMICAL CALCULATION

Le Khắc Phương Chi¹, Vi Huu Viet¹, Thạch Nam My²

¹Tay Bac University, ²Hanoi National University of Education

Abstract: *In this study, the structures of some alkanes (methane, ethane, propane, n-butane, iso-butane) have been investigated using the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation at B3LYP level and the 6-311++G(d,p) basis set. Data collected revealed the bond length, bond angle and dipole moment; calculate ΔH (thermal effect) of each reaction between alkane (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₈) with halogen; Ea (activation energy) of each reaction between alkane (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₈) with Cl₂. The rule of halogen substitution into alkane was also generalized. The findings showed a number of similarities with earlier studies.*

Keywords: *ethane, methane, propane, n-butane, iso-butane, density functional method (DFT).*

Ngày nhận bài: 18/04/2022. Ngày nhận đăng: 14/05/2022.

Liên lạc: Lê Khắc Phương Chi, e - mail: chilkp@utb.edu.vn