

## NHIỆT TẠO THÀNH CỦA HỆ FORMYL

Phan Minh Tân - Nguyễn Thanh Lâm

Trường Đại Học Kỹ Thuật

Minh Thọ Nguyễn

Khoa Hóa Trường Đại Học Leuven - Vương Quốc Bỉ

(Bài nhận ngày 15/11/1998)

**TÓM TẮT :** Dùng lý thuyết ab initio molecular orbital để tính toán nhiệt tạo thành của hệ formyl. Kết quả cho thấy, nhiệt tạo thành của acid formic ( $\text{HC}=\text{O}(\text{OH})$ ); metyl formaldehyde ( $\text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3)$ ) và formyl aminua ( $\text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2)$ ) ngay mức tính CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-31G(d,p), là tương thích với các giá trị thực nghiệm với sai khác từ 0,1 đến 2,8 kJ/mol. Nhiệt tạo thành của các hợp chất còn lại được tính từ 4 phương trình phản ứng khác nhau theo phương pháp CCSD(T) với basis set tương ứng là 6-311++G(3df,2p), với sai số có thể là  $\pm 5$  kJ/mol. Phương pháp này còn có thể được dùng để tính nhiệt tạo thành của các hợp chất trong cùng hệ hay khác hệ mà chúng không có giá trị nhiệt tạo thành theo thực nghiệm.

### ĐẶT VẤN ĐỀ

Hợp chất formyl ( $\text{HC}=\text{O}(\text{R})$ ) là dẫn xuất của formaldehyt ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) qua việc thay H bởi R với  $\text{R} = \text{OH}, \text{SH}, \text{CN}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{F}, \text{Cl}, \dots$  với  $\text{R} \equiv \text{OH}, \text{CH}_3$  hay  $\text{NH}_2$  là các chất hữu cơ phổ biến, có nhiều ứng dụng và các tính chất hóa lý được biết rất rõ [1]; tuy nhiên, với  $\text{R} \equiv \text{SH}, \text{F}$  hay  $\text{Cl}$  thì các thông số hóa lý vẫn chưa được biết đầy đủ hay với  $\text{R} \equiv \text{CN}$ , ta có formyl cyanua ( $\text{HC}=\text{O}(\text{CN})$ ), nhiệt tạo thành của nó hiện đang trong giai đoạn tranh cãi. Theo kết quả thu được của Born [2] từ thực nghiệm phổ khối nhiều bước là  $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HC}=\text{O}(\text{CN})) = 26 \pm 20$  kJ/mol, trong khi Horwitz [3] dùng phương pháp tính G2 theo lý thuyết ab initio molecular orbital thu được  $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{HC}=\text{O}(\text{CN})) = 49$  kJ/mol hay Sengupta [4] dùng phương pháp B3LYP theo lý thuyết hàm mật độ (Density Functional Theory) thu được  $\Delta H_{f,0}^{\circ}(\text{HC}=\text{O}(\text{CN})) = 60$  kJ/mol. Với sự khác biệt lớn (gần 30 kJ/mol) giữa giá trị lý thuyết và giá trị thực nghiệm, cũng như sai khác 10 kJ/mol giữa hai kết quả lý thuyết là một đòi hỏi đối với các nhà nghiên cứu kiểm tra lại giá trị nhiệt tạo thành của formyl cyanua.

Trong báo cáo này, chúng tôi muốn kiểm tra lại giá trị nhiệt tạo thành của formyl cyanua, bên cạnh đó, cũng tiến hành các tính toán nhiệt tạo thành cho các chất chưa biết nhiệt tạo thành khác như  $\text{HC}=\text{O}(\text{F})$ ,  $\text{HC}=\text{O}(\text{Cl})$  hay  $\text{HC}=\text{O}(\text{SH})$ . Nhưng để kiểm tra sự đúng đắn của phương pháp đã chọn cho tính toán, chúng tôi cũng tiến hành tính toán nhiệt tạo thành chuẩn cho các chất đã có nhiệt tạo thành chuẩn như  $\text{HC}=\text{O}(\text{OH})$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3)$  và  $\text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2)$ , sau đó so sánh với các giá trị thực nghiệm của chúng.

### PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Trong bài này, chúng tôi dùng phương pháp hiệu chỉnh electron bậc cao CCSD(T) với basis set là 6-311++G(3df,2p) để tính toán năng lượng từ cấu hình cân bằng của các chất thu được từ phương pháp MP2 với basis set 6-31G(d,p). Tất cả các tính toán được tiến hành với việc sử dụng phần mềm Gaussian 94 for Unix và Gaussian 98 for Windows trên Work Station và PC loại Pentium II [5].



## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trước tiên, chúng tôi dùng phương pháp MP2 với basis set 6-31G(d,p) thu được các cấu hình cân bằng của các chất cùng năng lượng điểm không (ZPE) và năng lượng hiệu chỉnh nhiệt (TC), sau đó dùng cấu hình thu được từ phương pháp MP2 và sử dụng phương pháp CCSD(T) với basis set 6-311++G(3df,2p) để tính toán năng lượng của các hợp chất liên quan, các kết quả tính toán thu được, được trình bày trong bảng I, nhiệt tạo thành chuẩn của một số chất lấy từ sổ tay của Lias [6] cũng được ghi vào bảng I.

Theo kết quả thu được từ bảng I, chúng tôi tiến hành các tính toán nhiệt tạo thành của hệ formyl (HC=O(R)) dùng phương trình phản ứng :



Dựa vào phương trình phản ứng (1), tính nhiệt phản ứng theo phương trình (2):

$$\Delta E_r = E_{\text{H}_2\text{C=O}} + E_{\text{HR}} - (E_{\text{HC=O(R)}} + E_{\text{H}_2}) \quad (2)$$

Trong đó:  $E_{\text{H}_2\text{C=O}}$ ;  $E_{\text{HR}}$ ;  $E_{\text{HC=O(R)}}$  và  $E_{\text{H}_2}$  là năng lượng của  $\text{H}_2\text{C=O}$ ;  $\text{HR}$ ;  $\text{HC=O(R)}$  và  $\text{H}_2$  tìm được theo phương pháp tính toán được ghi trong bảng I và có cộng với năng lượng hiệu chỉnh nhiệt.

Tiếp theo là dùng nhiệt tạo thành của các chất cơ sở đã biết như :  $\Delta H_f^0(\text{H}_2)$ ;  $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{C=O})$  và  $\Delta H_f^0(\text{HR})$  để tính nhiệt tạo thành của hệ formyl theo phương trình (3):

$$\Delta H_f^0(\text{HC=O(R)}) = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{C=O}) + \Delta H_f^0(\text{HR}) - (\Delta E_r + \Delta H_f^0(\text{H}_2)) \quad (3)$$

Các kết quả thu được, được ghi trong bảng II.

*Bảng I:* Tính toán năng lượng tổng (hartree), năng lượng điểm không (kJ/mol), năng lượng hiệu chỉnh nhiệt (kJ/mol) và nhiệt tạo thành từ thực nghiệm (kJ/mol) của các chất quan tâm

Chất	CCSD(T)/ 6-311++G(3df,2p) <sup>a)</sup>	ZPE <sup>b)</sup>	TC <sup>c)</sup>	$\Delta H_f^{\circ d)}$	
				0K	298K
H <sub>2</sub>	-1,17081	26,2	32,1	0	0
H <sub>2</sub> O	-76,33185	54,6	61,7	-238,9	-241,8
H <sub>3</sub> N	-56,47107	88,4	95,6	-38,9	-45,9
H <sub>4</sub> C	-40,43294	116,1	123,2	-66,8	-74,5
HCN	-93,27410	39,9	46,3	135,5	135,1
H <sub>2</sub> S	-39,92556	39,6	46,7	-17,6	-20,5
HCl	-460,32735	17,8	23,6	-92,1	-92,3
HF	-100,33805	23,8	29,7	-272,5	-272,5
H <sub>2</sub> C=O	-114,33312	68,3	75,5	-104,7	-108,7
HC=O(OH)	-189,50184	86,2	94,0	-371,5	-378,8
HC=O(CH <sub>3</sub> )	-153,58294	14,5	152,2	-155,0	-165,8
HC=O(NH <sub>2</sub> )	-169,64183	11,6	125,3	-182,4	-192,0 <sup>e)</sup>
HC=O(SH)	-512,08306	72,0	80,9		
HC=O(CN)	-206,42014	65,7	75,8		
HC=O(Cl)	-573,47993	48,8	56,9		
HC=O(F)	-213,49708	53,2	60,7		

a) Dựa trên các cấu hình cân bằng từ phương pháp MP2/6-31G(d,p)

b) Năng lượng điểm không (ZPE) từ các số sóng dao động harmonic được dẫn ra theo phương pháp MP2/6-31G(d,p) và được hiệu chỉnh xuống bởi 0,95.

c) Bao gồm ZPE và các hiệu chỉnh nhiệt ở 298K dùng các số sóng đã hiệu chỉnh.

d) Nhiệt tạo thành từ thực nghiệm theo Lias [6], ngoại trừ các ký hiệu khác.

e) Giá trị thực nghiệm từ [8].

Theo kết quả bảng II, nhiệt tạo thành chuẩn thu được từ mức tính CCSD(T) /6-311++G(3df,2p) // MP2/6-31G(d,p) của các chất HC=O(OH); HC=O(SH); HC=O(CH<sub>3</sub>); HC=O(NH<sub>2</sub>); HC=O(CN); HC=O(F) và HC=O(Cl) lần lượt là -374,3 ở 0K (-381,6 ở 298K); -119,4 (-125,7); -154,9 (-165,3); -180,7 (-190,3); 57,2 (55,2); -381,3 (-389,9) và -182,3 (-182,5) kJ/mol. Trong đó, nhiệt tạo thành của HC=O(OH); HC=O(CH<sub>3</sub>) và HC=O(NH<sub>2</sub>) đã được so sánh với các với giá trị thực nghiệm và giá trị sai khác lớn nhất chỉ là 2,8 kJ/mol, trong khi sai số tính toán có thể khi dùng mức tính CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-31G(d,p) theo Nguyen [7] là  $\pm 5$  kJ/mol.



**Bảng II:** Tính toán nhiệt tạo thành ( $\Delta H_f^0$ ) của các formyl có dạng HC=O(R) với R = OH, SH, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, CN, F và Cl từ năng lượng ( $\Delta E_r$ ) của phản ứng tạo H<sub>2</sub>C=O và cũng có so sánh với các giá trị thực nghiệm ( $\Delta H_{f,ex}^0$ )

Phản ứng	$\Delta E_r$	$\Delta H_f^0$	$\Delta H_{f,ex}^0$	Khác biệt <sup>a)</sup>
	0K	0K	0K	0K
	(29 8K)	(298K)	(298K)	(298K)
(1) HC=O(OH) + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> C=O + H <sub>2</sub> O	30,7 (31,1)	-374,3 (-381,6)	-371,5 (-378,8)	2,8 (2,8)
(2) HC=O(SH) + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> C=O + H <sub>2</sub> S	-2,9 (-3,5)	-119,4 (-125,7)		
(3) HC=O(CH <sub>3</sub> ) + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> C=O + H <sub>4</sub> C	-16,6 (-17,9)	-154,9 (-165,3)	-155,0 (-165,8)	0,1 (0,5)
(4) HC=O(NH <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> C=O + H <sub>3</sub> N	37,1 (35,7)	-180,7 (-190,3)	-182,4 (-192,0)	1,7 (1,7)
(5) HC=O(CN) + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> C=O + HCN	-26,4 (-28,8)	57,2 (55,2)		
(6) HC=O(F) + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> C=O + HF	4,1 (3,7)	-381,3 (-384,9)		
(7) HC=O(Cl) + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> C=O + HCl	-14,5 (-15,5)	-182,3 (-182,5)		

<sup>a)</sup> Khác biệt =  $|\Delta H_f^0 - \Delta H_{f,ex}^0|$

Điều này cho phép khẳng định, phương pháp và phương trình phản ứng chúng tôi chọn cho tính toán thu được kết quả là đáng tin cậy. Tuy nhiên, nhằm tăng thêm tính thuyết phục để khẳng định các giá trị nhiệt tạo thành của các chất khác như HC=O(CN); HC=O(F); HC=O(Cl) chúng tôi dùng thêm 3 phương trình phản ứng khác như dưới đây:



Cách tiến hành tính toán như trên và có sử dụng thêm nhiệt tạo thành chuẩn của các hợp chất như HC=O(OH); HC=O(CH<sub>3</sub>) và HC=O(NH<sub>2</sub>) trong bảng I từ Lias [6]. Các kết quả tính toán thu được, được trình bày trong bảng III.



**Bảng III:** Tính toán nhiệt tạo thành ( $\Delta H_f^0$ ) của các hợp chất trong hệ formyl dạng  $\text{HC}=\text{O}(\text{R})$  với  $\text{R} = \text{CN}, \text{F}$  và  $\text{Cl}$  từ năng lượng ( $\Delta E_r$ ) của các phương trình phản ứng khác nhau

Phương trình phản ứng	$\Delta E_r$		$\Delta H_f^0$	
	0K	298K	0K	298K
(1) $\text{HC}=\text{O}(\text{CN}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HCN}$	-26,4	-28,8	57,2	55,2
(2) $\text{HC}=\text{O}(\text{CN}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3) + \text{HCN}$	-9,8	-10,9	57,1	54,7
(3) $\text{HC}=\text{O}(\text{CN}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2) + \text{HCN}$	-63,5	-64,5	55,5	53,5
(4) $\text{HC}=\text{O}(\text{CN}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{OH}) + \text{HCN}$	-57,1	-59,9	60,0	58,0
HC=O(CN) – giá trị trung bình			57,5	55,4
(5) $\text{HC}=\text{O}(\text{F}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HF}$	4,1	3,7	-381,3	-384,9
(6) $\text{HC}=\text{O}(\text{F}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{OH}) + \text{HF}$	-26,6	-27,4	-378,5	-382,1
(7) $\text{HC}=\text{O}(\text{F}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2) + \text{HF}$	-33,0	-32,0	-383,0	-386,6
(8) $\text{HC}=\text{O}(\text{F}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3) + \text{HF}$	20,7	21,6	-381,4	-385,4
HC=O(F) – giá trị trung bình			-381,1	-384,8
(9) $\text{HC}=\text{O}(\text{Cl}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HCl}$	-14,5	-15,5	-182,3	-182,5
(10) $\text{HC}=\text{O}(\text{Cl}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{OH}) + \text{HCl}$	-45,2	-46,6	-179,5	-182,7
(11) $\text{HC}=\text{O}(\text{Cl}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2) + \text{HCl}$	-51,6	-51,2	-178,0	-181,2
(12) $\text{HC}=\text{O}(\text{Cl}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3) + \text{HCl}$	2,1	2,4	-182,4	-186,0
HC=O(Cl) – giá trị trung bình			-180,6	-183,9

Theo kết quả trình bày trong bảng III, ở mỗi chất có 4 giá trị nhiệt tạo thành từ 4 phương trình khác nhau tại mỗi nhiệt độ nhất định, các giá trị sai khác từ 4,4 đến 4,8 kJ/mol, nằm trong giới hạn sai số cho phép tính toán là  $\pm 5$  kJ/mol, do vậy để thu được giá trị cuối cùng, chúng tôi đề nghị lấy trung bình cộng của các giá trị đó. Kết quả thu được các giá trị nhiệt tạo thành của  $\text{HC}=\text{O}(\text{CN})$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{F})$  và  $\text{HC}=\text{O}(\text{Cl})$  lần lượt là 57,5 kJ/mol ở 0K (55,4 kJ/mol ở 298K); -381,1 (-384,8) và -180,6 (-183,9) kJ/mol một cách tương ứng. Các kết quả cũng không sai khác nhiều so với kết quả tính toán chỉ dùng một phương trình phản ứng (1) đã được trình bày trong bảng II, vậy chỉ cần dùng duy nhất phương trình phản ứng (1) cũng có thể thu được kết quả đáng tin cậy.

Giá trị nhiệt tạo thành của formyl cyanua  $\text{HC}=\text{O}(\text{CN})$  thu được từ tính toán theo phương pháp CCSD(T) của chúng tôi là  $\Delta H_{f,0}^0(\text{HC}=\text{O}(\text{CN})) = 57,5 \pm 5$  kJ/mol ở 0K và  $\Delta H_{f,298}^0(\text{HC}=\text{O}(\text{CN})) = 55,4 \pm 5$  kJ/mol ở 298K, giá trị này so sánh tốt với giá trị thu được bởi Sengupta [4] là 60 kJ/mol ở 0K bằng phương pháp B3LYP.

### KẾT LUẬN

Tóm lại, kết quả tính toán của chúng tôi dùng phương pháp CCSD(T) với basis set 6-311++G(3df,2p) thu được các giá trị nhiệt tạo thành của các chất lần lượt  $\text{HC}=\text{O}(\text{OH})$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{SH})$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3)$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2)$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{CN})$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{F})$  và  $\text{HC}=\text{O}(\text{Cl})$  một cách tương ứng là -374,3 ở 0K (-381,6 ở 298K); -119,4 (-125,7); -154,9 (-165,3); -180,7 (-190,3); 57,5 (55,4); -381,1 (-384,8) và -180,6 (-183,9) kJ/mol. Trong đó, nhiệt tạo thành



của các chất đã biết nhiệt tạo thành như:  $\text{HC}=\text{O}(\text{OH})$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3)$  và  $\text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2)$  thì kết quả gần như giống nhau giữa lý thuyết và thực nghiệm, sự sai khác lớn nhất chỉ là 2,8 kJ/mol nằm trong giới hạn sai số cho phép của tính toán  $\pm 5$  kJ/mol. Còn các giá trị nhiệt tạo thành của các chất khác chưa biết nhiệt tạo thành như:  $\text{HC}=\text{O}(\text{CN})$ ;  $\text{HC}=\text{O}(\text{F})$  và  $\text{HC}=\text{O}(\text{Cl})$  thì được tính toán từ 4 phương trình phản ứng khác nhau (1,4-6), kết quả thu được các giá trị là gần như nhau và giá trị nhiệt tạo thành của chúng là giá trị trung bình cộng tương ứng, với sai số có thể là  $\pm 5$  kJ/mol.

## HEATS OF FORMATION OF FORMYL SYSTEM

Phan Minh Tan – Nguyen Thanh Lam – Minh Tho Nguyen

**ABSTRACT:** Using ab initio molecular orbital (MO) theory to calculate the heats of formation of formyl system. Results show that, the heats of formation of formic acid ( $\text{HC}=\text{O}(\text{OH})$ ); methyl formaldehyde ( $\text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3)$ ) and formyl amide ( $\text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2)$ ) at CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-31G(d,p) level, were similar to the experimental results with different amount from 0.1 to 2.8 kJ/mol. The heats of formation of the rest of compounds have been calculated from four different working reactions at CCSD(T) method in conjunction with 6-311++G(3df,2p) basis set, with a probable error of  $\pm 5$  kJ/mol. This method can also be used to calculate heats of formation for compounds of the same system or others for which these quantities are not experimentally available.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. J. Owelllette and J. D. Rawn, Organic Chemistry, Prentice Hall, (1996).
- [2] M. Born, S. Ingemem and N. M. M. Nibbering, J. Phys. Chem., 100, 17662, (1996).
- [3] R. J. Horwitz, J. S. Francisco and J. A. Guest, J. Phys. Chem. A, 101, 1231, (1997).
- [4] P. Sengupta, J. Petter and M. J. Nguyen, J. Chem. Phys. Letters, 283, 91, (1998).
- [5] J. B. Foresman and E. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian, Gaussian, Inc., (1994); Gaussian 98W, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 15106 U. S. A., (1998); M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1994).
- [6] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin and W. G. Mallard, J. Chem. Ref. Data, 17, Suppl. 1, (1988).
- [7] M. T. Nguyen and T. L. Nguyen, On the heats of formation of formyl cyanide and thioformyl cyanide to be submitted for publication in J. Chem. Phys., (1998).
- [8] K. D. Dobbs and D. A. Dixon, J. Phys. Chem., 100, 3965, (1996).