

NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ PHẢN ỨNG OZONE HÓA CỦA PYRIDINE TRONG NƯỚC: SO SÁNH HIỆU QUẢ CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP LÝ THUYẾT PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Trương Đình Hiếu^{1,2,3}, Nguyễn Thị Ái Nhung³, Đào Duy Quang^{1,2,*}

¹Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân

²Trường Công nghệ và Kỹ thuật, Đại học Duy Tân

³Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: daoduyquang@duytan.edu.vn

Ngày nhận bài: 27/6/2025; ngày hoàn thành phản biện: 8/7/2025; ngày duyệt đăng: 15/8/2025

TÓM TẮT

Phản ứng ozone hóa (ozonolysis) của pyridine (Pyr) đã được tính toán bằng nhiều phương pháp lý thuyết hàm mật độ (DFT) kết hợp với các bộ hàm cơ sở khác nhau. Các cơ chế oxy hóa, bao gồm phản ứng cộng (Add), cộng đóng vòng (Cycloadd), và chuyển đơn điện tử (SET) đã được khảo sát trong pha nước đối với hai dạng trung hòa và proton hóa của Pyr ở mức lý thuyết M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p). Các phản ứng cộng của dạng trung hòa, đặc biệt tại các vị trí N1, C2, và C6, được xác định là đóng vai trò quan trọng nhất trong quá trình này. Hiệu quả của các mức lý thuyết DFT khác nhau cũng đã so sánh. Trong nghiên cứu này, mức lý thuyết ω B97XD/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ cho kết quả đáng tin cậy nhất đối với phản ứng ozone hóa pyridine trong nước. Hằng số tốc độ tính toán được là $1,77 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm $1,6 \pm 0,17 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Độ tin cậy của phương pháp này cho thấy tiềm năng của nó trong việc mô hình hóa chính xác phản ứng ozone hóa của các hợp chất dị vòng chứa nitơ.

Từ khóa: Pyridine, ozonolysis, so sánh DFT, động học, thuốc trừ sâu.

1. MỞ ĐẦU

Chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (*persistent organic pollutant* – POP) được định nghĩa là các hợp chất khó bị phân hủy, thường được hình thành từ các hoạt động nông nghiệp, dược phẩm và sinh hoạt.[1] Các hợp chất này trong quá trình sản xuất và sử dụng đã tạo ra một lượng dư lượng, phân tán theo gió và nước, gây ra sự ô nhiễm các môi trường khác nhau. Một số các công nghệ xử lý nước thải đã và đang được

nghiên cứu để xử lý POP, trong đó có các quá trình oxy hóa tiên tiến (*Advanced Oxidation Processes – AOPs*). [1–3] Trong các quá trình AOPs, các chất ô nhiễm ban đầu bị phân hủy thành các sản phẩm phụ, sau đó bị khoáng hóa tạo thành nước, carbon dioxide, và các ion vô cơ. [1–3] Các quá trình xử lý bằng ozone (O_3 -AOPs) làm một phương pháp AOPs đã và đang thu hút sự chú ý của giới khoa học. [1–3] Ozone có thể phân hủy các hợp chất POP thông qua hai cơ chế. Trong cơ chế trực tiếp, O_3 có thể tham gia phản ứng cộng – *Addition* (sử dụng một nguyên tử oxygen biên để phản ứng với các nguyên tử không no, như carbon hay nitrogen [3]) hoặc phản ứng cộng đóng vòng – *Cycloaddition* (dùng hai nguyên tử oxygen biên để phản ứng với liên kết C=C để tạo thành cấu trúc vòng 5 cạnh [2]). Bên cạnh đó, O_3 có thể phân hủy gián tiếp các POP bằng cách tạo thành các gốc tự do hoạt động, thường là $HO^\bullet$ hoặc 1O_2 . [1] Vì vậy, O_3 -AOPs thường kết hợp với các hợp chất khác, giúp tăng hiệu quả của quá trình xử lý nước thải.

Pyridine (Pyr) – C_5H_5N (Hình 1) là tiền chất quan trọng của các hợp chất ứng dụng trong nông nghiệp (chủ yếu là thuốc trừ sâu), công nghiệp và dược phẩm. [3] Với pK_a bằng 5,23, [4] Pyr có thể tồn tại ở cả dạng trung hòa và proton hóa trong điều kiện môi trường (pH ~ 7). Là một chất có khả năng tan vô hạn trong nước [4], Pyr có thể được phát tán vào các môi trường nước khác nhau, như mưa, nước bề mặt hay nước thải, từ đó tích tụ trong đất, nước và trầm tích. Ngoài ra, Pyr có khả năng bay hơi vào không khí với điểm sôi là $115,2^\circ C$ (1atm) và áp suất hơi bão hòa tại $25^\circ C$ là 2,76 kPa, [4] khá tương đồng với nước, có các giá trị tương ứng là $100^\circ C$ và 3,169 kPa [4]. Do đó, Pyr cũng được xác định là có khả năng phân tán cao qua không khí vào môi trường khí quyển.

Quá trình oxy hóa của Pyr, bao gồm ozone hóa, đã được khảo sát trong các nghiên cứu trước đây. [3,5] Tekle-Röttering và các cộng sự (2016) [3] đã nghiên cứu quá trình oxy hóa Pyr bằng O_3 , sử dụng chất khử gốc tự do và cố định pH 6,5. Giá trị hằng số tốc độ k trong quá trình này là $1,6 \pm 0,17 M^{-1} s^{-1}$, chủ yếu xảy ra các phản ứng tại nguyên tử nitơ. Andreozzi và các cộng sự (1991) [5] trong một nghiên cứu trước đó cũng đã được xác định hằng số k của quá trình Pyr – O_3 có giá trị bằng $2,0 \pm 0,3 M^{-1} s^{-1}$ tại 298 K. Giá trị hằng số tốc độ $1,6 \pm 0,17 M^{-1} s^{-1}$ trong điều kiện pH = 6,5 sẽ được sử dụng làm số liệu chuẩn để so sánh với các kết quả lý thuyết trong nghiên cứu của chúng tôi.

Đối với các nghiên cứu lý thuyết, các cơ chế phân hủy và động học phản ứng của Pyr với ozone vẫn còn nhiều điều chưa được làm sáng tỏ. Nguyên nhân của điều này là do cấu trúc điện tử phức tạp của O_3 , bao gồm cả đặc tính gốc tự do kép (*biradical*) và vỏ đóng (*close-shell*). [6] Ngay cả phương pháp *ab initio* CCSD(T), kết quả về năng lượng phản ứng cũng có sai số vượt quá 10 kcal/mol. [7] Việc áp dụng các phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ xấp xỉ hiện đại (*modern density functional approximations*) vào các phản ứng ozone hóa cũng đã xuất hiện những sai số khác nhau, tùy thuộc vào đối tượng bị oxy hóa [8].

Do đó, nghiên cứu này nhằm tìm hiểu quá trình ozone hóa của Pyr trong môi trường nước, tập trung vào các cơ chế và động học phản ứng bằng phương pháp tính toán. Các phương pháp DFT khác nhau sẽ được so sánh với dữ liệu thực nghiệm. Từ đó, chúng tôi mong muốn xác định mức lý thuyết phù hợp nhất để tính toán phản ứng ozone hóa của các hợp chất dị vòng chứa nitơ. Kết quả thu được góp phần nâng cao hiểu biết về cơ chế và động học phản ứng ozone hóa trong môi trường nước của Pyr và xác định mức lý thuyết phù hợp cho phản ứng này và các phản ứng tương tự.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Cấu trúc hình học và tần số dao động điều hòa được tính toán trong nước bằng phần mềm Gaussian 16 Rev C.01[9]. Phiếm hàm (*functional*) M06-2X kết hợp với bộ hàm cơ sở (*basis set*) 6-31+G(d,p) được chọn làm phương pháp khởi đầu để khảo sát cơ chế và động học của các phản ứng Pyr + O₃. Bộ hàm cơ sở 6-311++G(3df,3pd) được sử dụng để cải thiện độ chính xác của năng lượng. Tiếp theo, các phiếm hàm khác nhau sẽ được sử dụng và so sánh với kết quả thực nghiệm, bao gồm các phiếm hàm M06-2X, BMK, HSE06, PBE0, and ω B97XD, kết hợp hai bộ hàm cơ sở (gồm 6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p) và aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ). Bên cạnh đó, mô hình dung môi SMD [10] cũng sẽ được sử dụng để mô phỏng dung dịch nước. Tất cả các cấu trúc sẽ được hiệu chỉnh từ điều kiện tiêu chuẩn 1 atm sang dung dịch 1M theo qui trình QM-ORSA.[11]

Cơ chế và động học của phản ứng được tính toán qua các phản ứng cộng (Add), cộng đóng vòng – *cycloaddition* (Cycloadd), và chuyển đơn điện tử (SET). Đối với các phản ứng Add và Cycloadd, động học phản ứng sẽ được xác định bằng sơ đồ phức chất tiền phản ứng, được tính toán bằng chương trình GPOP[12]. Đối với phản ứng SET, năng lượng tự do Gibbs hoạt hóa ($\Delta G^\ddagger$) được tính toán bằng lý thuyết Marcus[13], từ đó tính toán thông qua lý thuyết trạng thái chuyển tiếp cổ điển (TST)[11]. Chi tiết về việc tính toán giá trị hằng số tốc độ phản ứng (k_{app}) có thể được tìm ở một số tài liệu khác của chúng tôi[14].

Các hằng số tốc độ biểu kiến của mỗi dạng tồn tại của Pyr sẽ được hiệu chỉnh bởi phần mol của Pyr, được gọi là hằng số k_{app}^{Mf} . Giá trị k_{app}^{Mf} được xác định bằng tích của k_{app} và phần mol Mf của dạng acid-base liên hợp của Pyr theo công thức (1).

$$k_{app}^{Mf} = k_{app} \times Mf \quad (1)$$

Vì pK_a của Pyr là 5,23 tại 298K,[4] các giá trị Mf của dạng trung hòa và proton hóa được tính toán tại pH 6,5 lần lượt là 0,949 và 0,051.

Hằng số tốc độ tổng quát của quá trình ozone hóa của Pyr được xác định là tổng của các hằng số tốc độ phản ứng Add, Cycloadd, và SET.

$$k_{overall} = \sum k_{Add} + \sum k_{Cycloadd} + k_{SET} \quad (2)$$

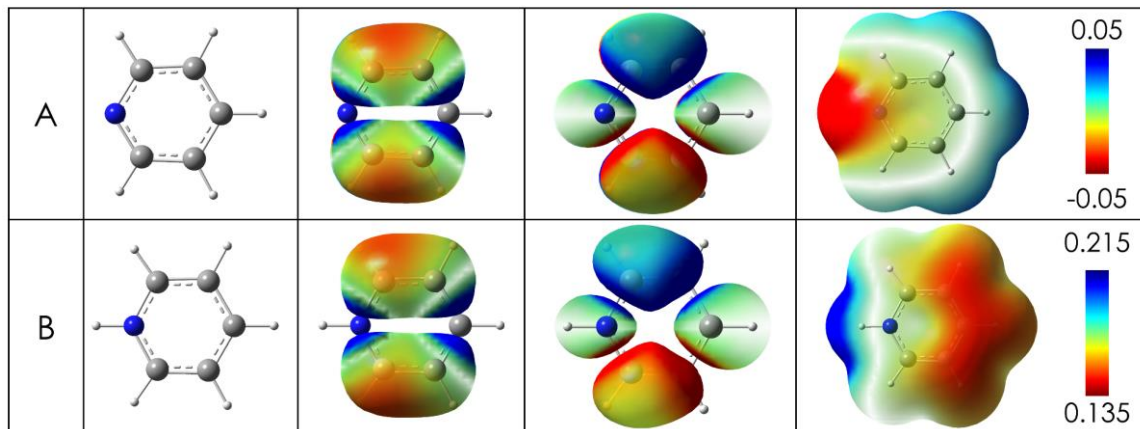
Cuối cùng, tỷ lệ phân nhánh – Γ (đóng góp của mỗi phản ứng vào quá trình ozone hóa tổng quát) được tính toán bằng tỉ số giữa k_{app}^{Mf} và $k_{overall}$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc của Pyridine

Các cấu trúc tối ưu, phân bố orbital các orbital biên, gồm orbital bị chiếm chỗ có năng lượng cao nhất (HOMO), orbital không bị chiếm chỗ có năng lượng thấp nhất (LUMO) và giản đồ bề mặt thế năng tĩnh điện (*ESP map*) của hai dạng tồn tại của Pyr, bao gồm dạng trung hòa (A) và proton hóa (B), tính toán tại mức lý thuyết M06-2X/6-31+G(d,p) được trình bày trong Hình 1.

Dựa vào Hình 1, tất cả các nguyên tử trong cả hai dạng của Pyr đều đồng phẳng. Phân bố HOMO đối xứng trên dị vòng, bao gồm vùng không gian xung quanh các liên kết C2-C3 và C5-C6. Trong khi đó, các LUMO phân bố tại các nguyên tử N1 và C4, và các liên kết C2-C3 và C5-C6. Giản đồ ESP của dạng trung hòa của Pyr cho thấy vùng có điện tích âm nhất tại nguyên tử N1, là nguyên tử sở hữu một cặp electron tự do, với các vùng dương nhất xung quanh các nguyên tử hydrogen thuộc liên kết C3H, C4H, và C5H. Ngược lại, N1H là vị trí dương nhất của dạng proton hóa, do nguyên tử N1 đã nhận proton mang điện tích dương, khiến cho mật độ điện tích dương tăng lên.



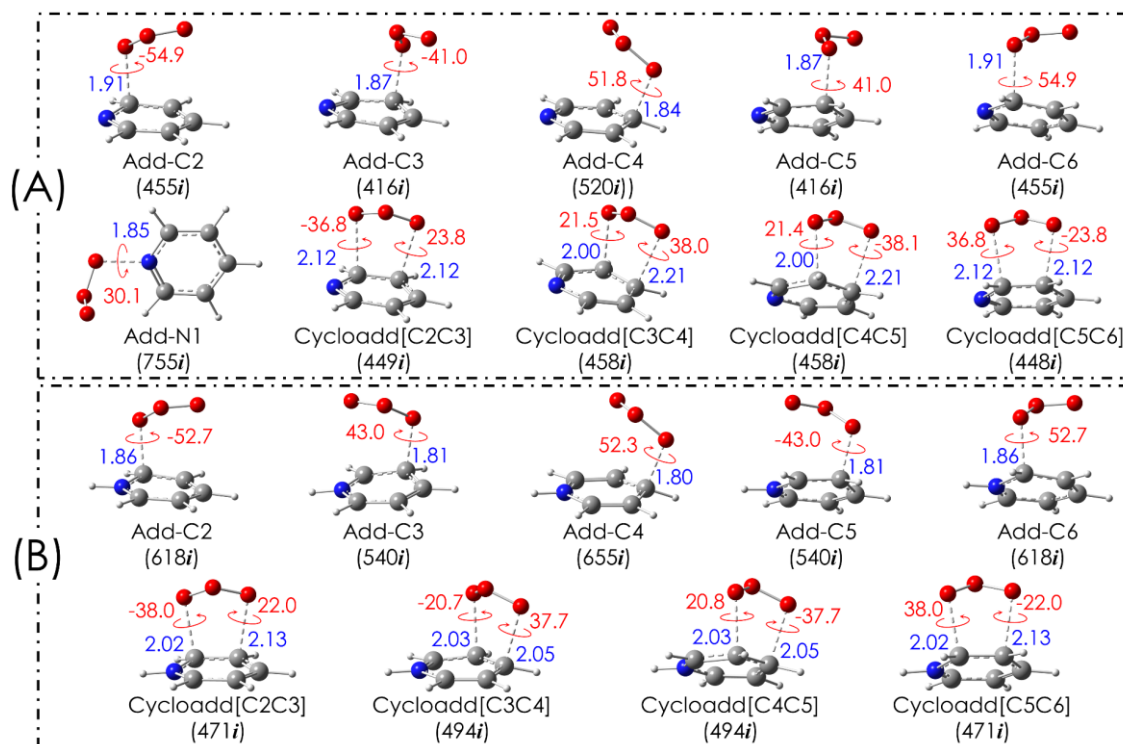
Hình 1. Cấu trúc tối ưu, phân bố các orbital biên, và bản đồ bề mặt thế năng của (A) dạng trung hòa và (B) dạng proton hóa của Pyr tại mức lý thuyết M06-2X/6-31+G(d,p).

Trong phần tiếp theo, quá trình ozone hóa của Pyr của cả hai dạng sẽ được nghiên cứu qua các phản ứng cộng tại tất cả các nguyên tử C và N, ngoại trừ N1H của dạng proton hóa. Ngoài ra, các phản ứng Cycloaddition tại các liên kết C=C và các phản ứng chuyển đơn điện tử cũng được xem xét.

3.2. Cơ chế phân hủy của Pyridine bằng O_3

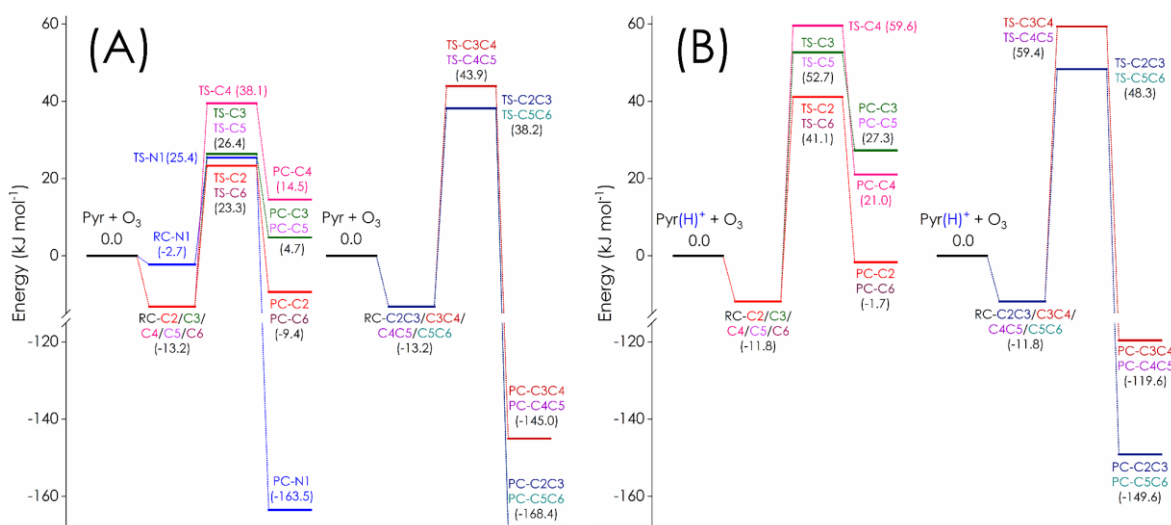
Hình 2 trình bày các cấu trúc tối ưu của trạng thái chuyển tiếp (TSs) của các phản ứng cộng (Add) và cộng vòng (Cycloadd) giữa Pyr và ozone trong nước, được tính toán tại mức lý thuyết M06-2X/6-31+G(d,p). Kết quả cho thấy, các phản ứng cộng xảy ra tại các nguyên tử C2, C3, C4, C5 và C6, với khoảng cách tương tác $O(O_3)\cdots C(Pyr)$ dao động từ 1,80 đến 1,91 Å. Ngoài ra, nguyên tử N1 của dạng trung hòa có thể tương tác với O_3 khoảng cách tương tác $O\cdots N$ là 1,85 Å. Trong khi đó, các phản ứng Cycloadd xảy ra tại các liên kết C=C có khoảng cách tương tác từ 2,00 đến 2,21 Å.

Thông tin về các giá trị năng lượng tự do Gibbs phản ứng ($\Delta_r G^0$) và năng lượng tự do Gibbs hoạt hóa ($\Delta G^\ddagger$) của tất cả các phản ứng xảy ra giữa Pyr và O_3 trong nước (Bảng 1). Kết quả cho thấy, đối với dạng trung hòa, giá trị $\Delta G^\ddagger$ của các phản ứng Add được xác định là thấp nhất, từ 68,8 kJ mol⁻¹ (Add-N1) đến 89,3 kJ mol⁻¹ (Add-C4). Trong khi đó, $\Delta G^\ddagger$ của các phản ứng Cycloadd và chuyển đơn điện tử (SET) có giá trị tương đối cao hơn, 86,2 kJ mol⁻¹ của Cycloadd[C2C3] và CycloAdd[C5C6], 91,9 kJ mol⁻¹ của Cycloadd[C3C4] và CycloAdd[C4C5] và 143,2 kJ mol⁻¹ của phản ứng SET. Đối với dạng proton hóa, kết quả trong Bảng 1 cho thấy rằng sự proton hóa Pyr đã làm tăng đáng kể rào cản năng lượng hoạt hóa, từ đó làm giảm khả năng phản ứng của nó với ozone. Thật vậy, $\Delta G^\ddagger$ của các phản ứng Add của dạng proton hóa có giá trị từ 88,6 kJ mol⁻¹ (Add-C2 và Add-C6) đến 106,7 kJ mol⁻¹ (Add-C4); $\Delta G^\ddagger$ của các phản ứng Cycloadd từ 97,5 kJ mol⁻¹ (Cycloadd[C2C3]) đến 108,3 kJ mol⁻¹ (Cycloadd[C2C3] và CycloAdd[C5C6]); $\Delta G^\ddagger$ của phản ứng SET là 306,8 kJ mol⁻¹. Ngoài ra, dạng proton hóa cũng chỉ chiếm 5,10 % trong các điều kiện được nghiên cứu (pH = 6,5), thấp hơn nhiều so với dạng trung hòa (94,90 %).



Hình 2. Cấu trúc của trạng thái chuyển tiếp của các phản ứng cộng (Add) và cộng vòng (Cycloadd) giữa Pyr ở dạng trung hòa (A) và proton hóa (B) với ozone trong nước tại mức lý thuyết M06-2X/6-31+G(d,p). Các giá trị màu xanh là khoảng cách liên kết (Å) và giá trị màu đỏ là góc tương tác nhị diện ($^{\circ}$). Các giá trị trong ngoặc là tần số ảo (*imaginary frequency*) của TSs.

Hình 3 minh họa sơ đồ năng lượng enthalpy tại 0K có hiệu chỉnh năng lượng điểm 0 (ZPE) của các phản ứng xảy ra giữa hai dạng trung hòa và proton hóa của Pyr với ozone trong nước. Kết quả cho thấy, ở dạng trung hòa, năng lượng của các trạng thái chuyển tiếp (TS) dao động từ 23,3 đến 38,1 kJ mol⁻¹ đối với các phản ứng cộng (Add) và từ 38,2 đến 43,9 kJ mol⁻¹ đối với các phản ứng cộng đóng vòng (Cycloadd). Ở dạng proton hóa, các giá trị này là cao hơn, từ 41,1 đến 59,6 kJ mol⁻¹ (Add) và 48,3 đến 59,4 kJ mol⁻¹ (Cycloadd). Xét riêng các phản ứng ở dạng trung hòa, phản ứng Add tại C2 và C6 có hàng rào năng lượng thấp nhất (23,3 kJ mol⁻¹), tiếp theo vị trí N1 (25,4 kJ mol⁻¹). Do đó, ba phản ứng này được dự đoán là các phản ứng chính trong quá trình ozon hóa của Pyr. Về năng lượng phản ứng, các phản ứng cộng tại N1, C2, C3 và toàn bộ các phản ứng Cycloadd đều có $\Delta_r G^0$ âm, cho thấy chúng thuận lợi và có khả năng tự xảy ra ở cả hai dạng trung hòa và proton hóa. Ngược lại, các phản ứng tại C3, C4 và C5 của hai dạng tồn tại của Pyr với O₃ nếu có giá trị $\Delta_r G^0$, chứng tỏ rằng chúng kém thuận lợi về mặt nhiệt động học.



Hình 3. Năng lượng enthalpy tại 0K có hiệu chỉnh năng lượng điểm 0 (ZPE) của các phản ứng cộng và cộng vòng của Pyr ở dạng trung hòa (A) và proton hóa (B) với ozone trong nước tại mức lý thuyết M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p).

Nhìn chung, trong quá trình ozone hóa của Pyr, các phản ứng liên quan đến dạng trung hòa được dự đoán là chiếm ưu thế, đặc biệt tại vị trí Add-N1, là phù hợp với các kết quả thực nghiệm[3,5].

3.3. Động học của quá trình ozone hóa của Pyr

Các hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app} , M⁻¹ s⁻¹), hằng số tốc độ biểu kiến hiệu chỉnh bởi phần mol (k_{app}^{Mf} , M⁻¹ s⁻¹), và tỷ lệ phân nhánh (Γ , %) của các phản ứng ban đầu giữa Pyr và ozone trong nước tại 298,15 K ở mức lý thuyết M06-2X/6-31+G(d,p) được trình bày trong Bảng 1.

Kết quả cho thấy quá trình ozone hóa của Pyr tại pH 6,5 chủ yếu xảy ra qua các phản ứng Add của dạng trung hòa. Trong số đó, phản ứng Add-N1 được xác định là phản ứng chính trong quá trình ozone hóa của Pyr, với giá trị k_{app}^{Mf} lớn nhất là $1,08 \times 10^2$ M⁻¹ s⁻¹. Do đó, giá trị tỉ lệ phân nhánh – Γ của phản ứng này được xác định là cao nhất trong toàn bộ quá trình – 41,36%. Bên cạnh Add-N1, các phản ứng Add-C2 và Add-C6 cũng đóng vai trò quan trọng trong quá trình ozone hóa Pyr với các giá trị k_{app}^{Mf} tương đối cao, lần lượt là $5,89 \times 10^1$ và $5,87 \times 10^1$ M⁻¹ s⁻¹. Các giá trị Γ của 2 phản ứng này lần lượt là 22,56% và 22,46%. Trong khi đó, các phản ứng Add-C3 và Add-C4 đóng vai trò thấp hơn, với giá trị k_{app}^{Mf} là $1,77 \times 10^1$ M⁻¹ s⁻¹ và Γ lần lượt là 6,76% và 6,77%. Ngược lại, tất cả các phản ứng Cycloadd và SET gần như không có đóng góp đáng kể, với các giá trị Γ đều nhỏ hơn hoặc bằng 0,02%. Tương tự, tất cả các phản ứng liên quan đến dạng proton hóa của Pyr xảy ra rất chậm. Tổng Γ của chúng xấp xỉ 0%, điều này phù hợp với thực nghiệm của Andreozzi và các cộng sự[5].

Bảng 1: Năng lượng tự do Gibbs của phản ứng ($\Delta_r G^0$, kJ mol⁻¹) và năng lượng tự do Gibbs hoạt hóa ($\Delta G^\ddagger$, kJ mol⁻¹), hằng số tốc độ biểu kiến (k_{app} , M⁻¹ s⁻¹), hằng số tốc độ biểu kiến được hiệu chỉnh bởi phần mol (k_{app}^{Mf} , M⁻¹ s⁻¹), và tỷ lệ phân nhánh (Γ , %) của các phản ứng ban đầu giữa Pyr và ozone trong nước tại 298,15 K ở mức lý thuyết M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p).

Vị trí phản ứng	$\Delta_r G^0$	$\Delta G^\ddagger$	k_{app}	k_{app}^{Mf}	Γ
<i>Dạng trung hòa (94,90 %)</i>					
Add-C2	35,3	69,4	$6,21 \times 10^1$	$5,89 \times 10^1$	22,56
Add-C3	49,5	72,2	$1,86 \times 10^1$	$1,77 \times 10^1$	6,76
Add-C4	59,2	89,3	$2,15 \times 10^{-2}$	$2,04 \times 10^{-2}$	0,01
Add-C5	49,5	72,2	$1,86 \times 10^1$	$1,77 \times 10^1$	6,77
Add-C6	35,3	69,4	$6,19 \times 10^1$	$5,87 \times 10^1$	22,48
Add-N1	-120,5	68,8	$1,14 \times 10^2$	$1,08 \times 10^2$	41,36
Cycloadd[C2C3]	-118,5	86,2	$6,75 \times 10^{-2}$	$6,41 \times 10^{-2}$	0,02
Cycloadd[C3C4]	-95,4	91,9	$6,99 \times 10^{-3}$	$6,63 \times 10^{-3}$	0,00
Cycloadd[C4C5]	-95,4	91,9	$6,96 \times 10^{-3}$	$6,60 \times 10^{-3}$	0,00
Cycloadd[C5C6]	-139,7	86,2	$6,78 \times 10^{-2}$	$6,44 \times 10^{-2}$	0,02
SET	121,0	143,2	$1,24 \times 10^{-14}$	$1,18 \times 10^{-14}$	0,00
Tổng (Trung hòa)				$2,61 \times 10^2$	100,00
<i>Dạng proton hóa (5,10 %)</i>					
Add-C2	44,1	88,6	$2,98 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-3}$	0,00
Add-C3	72,1	98,2	$5,56 \times 10^{-4}$	$2,84 \times 10^{-5}$	0,00
Add-C4	65,3	106,7	$2,08 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-6}$	0,00
Add-C5	72,1	98,2	$5,56 \times 10^{-4}$	$2,84 \times 10^{-5}$	0,00
Add-C6	44,1	88,6	$2,98 \times 10^{-2}$	$1,52 \times 10^{-3}$	0,00
Cycloadd[C2C3]	-99,2	97,5	$6,78 \times 10^{-4}$	$3,46 \times 10^{-5}$	0,00
Cycloadd[C3C4]	-69,9	108,3	$8,95 \times 10^{-6}$	$4,56 \times 10^{-7}$	0,00
Cycloadd[C4C5]	-69,9	108,3	$8,95 \times 10^{-6}$	$4,56 \times 10^{-7}$	0,00
Cycloadd[C5C6]	-99,2	97,6	$6,77 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-5}$	0,00
SET	219,9	360,8	$9,43 \times 10^{-53}$	$4,81 \times 10^{-54}$	0,00
Tổng (Proton hóa)				$3,16 \times 10^{-3}$	0,00
Tổng					
				$2,61 \times 10^2$	100,00

Như vậy, hằng số tốc độ tổng quát của quá trình ozone hóa của Pyr trong nước, được tính toán bằng phương pháp M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p), là $2,61 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tuy nhiên, giá trị này có lại lớn hơn khoảng 160 lần so với hằng số tốc độ thực nghiệm là $1,6 \pm 0,17 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ tại pH 6,5[2]. Điều này này cho thấy mức lý thuyết này là không phù hợp đối với hệ Pyr + O₃. Do đó, ở phần tiếp theo chúng tôi sẽ tiến hành một khảo sát các phương pháp DFT thông dụng, chỉ tập trung vào các phản ứng chính để tiết kiệm thời gian tính toán, và xác định được một mô hình tính toán chính xác cho hệ này. Trong đó, các phản ứng Add-C2 (22,56 %), Add-C6 (22,48 %), và Add-N1 (41,36 %) được xác định là các phản ứng có hằng số tốc độ cao và tỉ lệ phân nhánh lớn trong quá trình ozone hóa của Pyr. Vì vậy, các phản ứng này sẽ được lựa chọn để nghiên cứu động học và so sánh kết quả với thực nghiệm.

3.4. So sánh dựa trên phản ứng chính của quá trình ozone hóa của Pyridine

Bảng 2 trình bày hằng số tốc độ biểu kiến được hiệu chỉnh bởi phân số mol – k_{app}^{Mf} của ba phản ứng ozone hóa chiếm ưu thế nhất của Pyr trong nước – tại các vị trí Add-C2, Add-C6, và Add-N1. Các phiếm hàm DFT được sử dụng để so sánh đánh giá bao gồm M06-2X, BMK, HSE06, PBE0 và ω B97XD. Mỗi phiếm hàm được kết hợp với hai bộ cơ sở: 6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p) và aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ.

Bảng 2. Hằng số tốc độ biểu kiến được hiệu chỉnh bởi phân số mol (k_{app}^{Mf} , $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) của ba phản ứng chiếm ưu thế nhất của quá trình ozone hóa của Pyr, bao gồm Add-C2, Add-C6, và Add-N1, được tính toán tại 298,15 K trong pha nước bằng các mức lý thuyết DFT khác nhau.

Mức lý thuyết	$k_{app}^{Mf}(\text{Add-C2})$	$k_{app}^{Mf}(\text{Add-C6})$	$k_{app}^{Mf}(\text{Add-N1})$	Tổng
BMK/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p)	$1,77 \times 10^0$	$1,74 \times 10^0$	$1,10 \times 10^2$	$1,13 \times 10^2$
BMK/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ	$2,85 \times 10^0$	$2,85 \times 10^0$	$2,10 \times 10^2$	$2,16 \times 10^2$
HSE06/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p)	$1,44 \times 10^1$	$1,44 \times 10^1$	$2,34 \times 10^2$	$2,63 \times 10^2$
HSE06/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ	$2,83 \times 10^0$	$2,83 \times 10^0$	$8,09 \times 10^1$	$8,66 \times 10^1$
M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p)	$5,89 \times 10^1$	$5,87 \times 10^1$	$1,08 \times 10^2$	$2,25 \times 10^2$
M06-2X/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ	$2,11 \times 10^1$	$2,11 \times 10^1$	$8,88 \times 10^1$	$1,31 \times 10^2$
PBE0/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p)	$8,03 \times 10^0$	$8,11 \times 10^0$	$9,74 \times 10^1$	$1,20 \times 10^2$
PBE0/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ	$1,58 \times 10^0$	$1,58 \times 10^0$	$3,90 \times 10^1$	$4,21 \times 10^1$
ω B97XD/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p)	$3,69 \times 10^{-1}$	$3,69 \times 10^{-1}$	$9,23 \times 10^0$	$9,97 \times 10^0$
ω B97XD/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ	$6,52 \times 10^{-2}$	$6,52 \times 10^{-2}$	$1,64 \times 10^0$	$1,77 \times 10^0$
Thực nghiệm[2]				$1,6 \pm 0,17$

Có thể thấy rằng phản ứng Add-N1 là phản ứng có tốc độ cao nhất trong quá trình ozone hóa Pyr đối với toàn bộ các mức lý thuyết được nghiên cứu. Cụ thể, giá trị $k_{app}^{\text{Add-N1}}$ luôn lớn hơn nhiều so với hai giá trị $k_{app}^{\text{Add-C2}}$ và $k_{app}^{\text{Add-C6}}$, gấp từ 4 lần (M06-

2X/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ) đến 73 lần (BMK/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ). Bên cạnh đó, hằng số tốc độ tổng quát được tính tại các mức lý thuyết đã nghiên cứu đều lớn hơn so với giá trị thực nghiệm ($1,6 \pm 0,17 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2]). Trong các phương pháp này, phương pháp có độ chính xác gần nhất so với thực nghiệm là $\omega\text{B97XD/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ}$, với k_{total} bằng $1,77 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ – xấp xỉ 1,11 lần giá trị thực nghiệm. Do đó, phương pháp này là phù hợp nhất để mô hình hóa động học phản ứng ozone hóa của Pyr trong nước. Ngược lại, các mức lý thuyết khác đều có sai lệch lớn so với kết quả thực nghiệm. Cụ thể, các giá trị k_{total} xác định trong các mức lý thuyết này có giá trị thực nghiệm gấp từ khoảng 6 lần ($\omega\text{B97XD/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p)}$) đến 164 lần ($\text{HSE06/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p)}$). Vì vậy, các phương pháp này có sai số lớn và không được khuyến nghị để sử dụng cho các nghiên cứu lý thuyết về sự ozone hóa của Pyr.

Nhìn chung, đối với nghiên cứu về sự ozone hóa của Pyr, $\omega\text{B97XD/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ}$ là phương pháp phù hợp nhất trong các mức lý thuyết được khảo sát, với sai số về hằng số tốc độ phản ứng chỉ 11%. Phương pháp này vì vậy được khuyến nghị để khảo sát động học của sự ozone hóa của Pyr cũng như các dẫn xuất của nó. Phát hiện này của chúng tôi hoàn toàn khớp với một nghiên cứu mới đây của Cardona và cộng sự (2025) khảo sát về phản ứng ozone hóa của allyl sulfides trong pha khí[15]. Ngược lại, tất cả các mức lý thuyết khác đều thu được các hằng số tốc độ cao hơn nhiều so với giá trị thực nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Cơ chế và động học của quá trình ozone hóa của Pyr trong nước đã được nghiên cứu và so sánh tại các mức lý thuyết khác nhau. Một số kết luận được tóm tắt như sau:

- Giá trị năng lượng tự do Gibbs hoạt hóa ($\Delta G^\ddagger$) của tất cả các phản ứng trong quá trình ozone hóa Pyr đều tương đối cao. Trong đó, các phản ứng cộng (Add), đặc biệt tại N1, C2 và C6, được xác định là có các giá trị $\Delta G^\ddagger$ thấp nhất và do đó đóng vai trò quan trọng nhất.
- Hằng số tốc độ của quá trình ozone hóa Pyr là tương đối thấp. Các phản ứng ưu thế nhất được tính toán tại mức lý thuyết $\text{M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p)}$ là các phản ứng cộng, bao gồm Add-N1, Add-C2 và Add-C6 với tỉ lệ phân nhánh lần lượt là 41,36, 22,56 và 22,48%.
- Hiệu quả của mức lý thuyết khác nhau đã được khảo sát và so sánh. Kết quả cho thấy mức lý thuyết $\omega\text{B97XD/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ}$ được xác định là phương pháp đáng tin cậy nhất với hằng số tốc độ tính toán chỉ gấp 1,11 lần giá trị thực nghiệm là $1,6 \pm 0,17 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Mức lý thuyết này là phù hợp để nghiên cứu phản ứng ozone hóa của các hợp chất dị vòng 6 chứa nitơ khác, chẳng hạn như các dẫn xuất của Pyr.

Nhìn chung, nghiên cứu đã làm sáng tỏ các cơ chế và động học của quá trình ozone hóa của Pyr. Nghiên cứu cũng đã đề xuất mức lý thuyết phù hợp với đối tượng nghiên cứu là Pyr và các dẫn xuất của nó. Kết quả này hi vọng nâng cao hiểu biết và ứng dụng các nghiên cứu lý thuyết vào các phản ứng ozone hóa của các hợp chất dị vòng chứa nito.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này xin cảm ơn SEAGrid (<http://www.seagrid.org>) vì đã cung cấp tài nguyên và dịch vụ tính toán cho các kết quả trình bày trong nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Ikehata K, El-Din MG, Yang B, Wang Y, Shu J, Zhang P, Sun W, Li N, Zhang Y. 2015 Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (part I). *Ozone Sci. Eng.* **27**, 83–114.
- [2]. Tekle-Röttering A *et al.* 2020 Reactions of pyrrole, imidazole, and pyrazole with ozone: Kinetics and mechanisms. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **6**, 976–992.
- [3]. Tekle-Röttering A, Reisz E, Jewell KS, Lutze H V., Ternes TA, Schmidt W, Schmidt TC. 2016 Ozonation of pyridine and other N-heterocyclic aromatic compounds: Kinetics, stoichiometry, identification of products and elucidation of pathways. *Water Res.* **102**, 582–593.
- [4]. Williams ML. 2016 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- [5]. Andreozzi R, Insola A, Caprio V, D'Amore MG. 1991 Ozonation of pyridine in aqueous solution: Mechanistic and kinetic aspects. *Water Res.* **25**, 655–659.
- [6]. Rossomme E, Hart-Cooper WM, Orts WJ, McMahan CM, Head-Gordon M. 2023 Computational Studies of Rubber Ozonation Explain the Effectiveness of 6PPD as an Antidegradant and the Mechanism of Its Quinone Formation. *Environ. Sci. Technol.* **57**, 5216–5230.
- [7]. Wheeler SE, Ess DH, Houk KN. 2008 Thinking Out of the Black Box: Accurate Barrier Heights of 1,3-Dipolar Cycloadditions of Ozone with Acetylene and Ethylene. *J. Phys. Chem. A* **112**, 1798–1807.
- [8]. Zhao Y, Tishchenko O, Gour JR, Li W, Lutz JJ, Piecuch P, Truhlar DG. 2009 Thermochemical Kinetics for Multireference Systems: Addition Reactions of Ozone. *J. Phys. Chem. A* **113**, 5786–5799.
- [9]. Frisch MJ *et al.* 2016 *Gaussian 16, Revision A.03*. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [10]. Marenich A V, Cramer CJ, Truhlar DG. 2009 Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **113**, 6378–6396.
- [11]. Galano A, Alvarez-Idaboy JR. 2013 A computational methodology for accurate

- predictions of rate constants in solution: Application to the assessment of primary antioxidant activity. *J. Comput. Chem.* **34**, 2430–2445.
- [12]. Miyoshi A. In press. GPOP software, rev. 2022.01.20m1, available from the author. See <http://akrmys.com/gpop/>.
- [13]. Marcus RA. 1956 On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *J. Chem. Phys.* **24**, 966–978.
- [14]. Truong DH *et al.* 2024 Theoretical insights into the HO•-induced oxidation of chlorpyrifos pesticide: Mechanism, kinetics, ecotoxicity, and cholinesterase inhibition of degradants. *Chemosphere* **350**, 141085.
- [15]. Cardona AL, Rivela CB, Gibilisco RG, Blanco MB, Ventura ON, Teruel M. 2025 Atmospheric ozonolysis of allyl sulfides: Theoretical and experimental study of kinetics and product yields in the presence and absence of an OH radical scavenger. *Atmos. Environ.* **353**, 121242.

OZONOLYSIS OF PYRIDINE IN WATER: A DETAILED DFT STUDY OF REACTION PATHWAYS AND METHOD BENCHMARKING

Dinh Hieu Truong^{1,2,3}, Nguyen Thi Ai Nhung⁴, Duy Quang Dao^{1,2,*}

¹Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, Viet Nam

²School of Engineering and Technology, Duy Tan University, Da Nang, Viet Nam

³University of Sciences, Hue University, Hue City, Viet Nam

*Email: daoduyquang@duytan.edu.vn

ABSTRACT

The mechanism of pyridine (Pyr) ozonolysis in water has been investigated using several widely employed density functional theory (DFT) functionals, including M06-2X, BMK, PBE0, HSE06, and ω B97XD, in combination with Pople and Dunning basis sets. In this study, three oxidation pathways were considered: addition (Add), cycloaddition (Cycloadd), and single electron transfer (SET). The ozonolysis was first studied at the M06-2X/6-311++G(3df,3pd)//6-31+G(d,p) level of theory, with solvation effects modeled by the SMD continuum approach for both the neutral and protonated forms of Pyr. The results indicate that, at pH = 6.5, the Add reactions at N1, C2, and C6 positions for the neutral form are the dominant channels. These reactions have the lowest activation energies and highest rate constants at 298.15 K. Benchmark calculations at various DFT levels revealed that the ω B97XD/aug-cc-pVTZ//aug-cc-pVDZ method yields the most accurate prediction for the rate constant ($1.77 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), in close agreement with the experimental value ($1.6 \pm 0.17 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at pH 6.5). This observation underscores how complex it can be to model ozone, given its biradical nature. Overall, this work suggests that ω B97XD performs particularly well for this type of reaction, making it a strong candidate for future studies on nitrogen-containing heterocycles.

Keywords: Pyridine, ozonolysis, DFT benchmark, kinetics, pesticides.



Trương Đình Hiếu sinh năm 1992. Ông tốt nghiệp cử nhân Sư phạm Hóa tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế; nhận bằng thạc sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Hiện nay, ông đang giảng dạy và nghiên cứu tại Viện nghiên cứu và phát triển công nghệ cao (IRD), Đại học Duy Tân, Đà Nẵng.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý và Hóa lý thuyết.



Nguyễn Thị Ái Nhung sinh năm 1980. Bà tốt nghiệp cử nhân Hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế; nhận bằng thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế; nhận bằng tiến sĩ ngành Hóa lý thuyết tại trường Đại học tổng hợp Philipps, thành phố Marburg, Cộng Hòa Liên Bang Đức. Bà được phong học hàm phó giáo sư năm 2018. Hiện nay, bà giảng dạy và nghiên cứu tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lượng tử và hóa lý thuyết



Đào Duy Quang sinh năm 1981. Ông tốt nghiệp kỹ sư ngành Kỹ thuật Hóa học, chuyên ngành Lọc hóa dầu và khí tại trường Đại học Bách Khoa Đà Nẵng; nhận bằng Thạc sĩ chuyên ngành Kỹ thuật Hóa học – Các quá trình Chuyển hóa Vật chất và Năng lượng tại trường Université de Technologie de Compiègne (UTC), Compiègne, Cộng hòa Pháp; nhận bằng tiến sĩ ngành Kỹ thuật Quang học – Hóa lý và Môi trường, tại trường Université de Lille, Villeneuve-d'Ascq, cộng hòa Pháp. Sau đó, ông làm kỹ sư nghiên cứu của CNRS Pháp (Trung tâm Nghiên cứu Khoa học Quốc gia Pháp) tại Phòng thí nghiệm Cháy và Nổ (LCD), thuộc Trường Quốc gia Cơ khí và Kỹ thuật Hàng không (ENSMA), ở Chasseneuil-du-Poitou, Cộng hòa Pháp. Hiện tại, ông đang giảng dạy và nghiên cứu tại Đại học Duy Tân, và là giám đốc phòng thí nghiệm Hóa tính toán Duy Tân (DTC2 Lab) thuộc Viện nghiên cứu và phát triển công nghệ cao (IRD).

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý và Hóa lý thuyết.