



Review Article

# Density Functional Theory Study on the Insertion Reaction Mechanism of Methylidyne with Ethanol

Nguyen Trong Nghia\*

*Hanoi University of Science and Technology, Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam*

Received 28 September 2020

Revised 04 September 2021; Accepted 27 September 2021

**Abstract:** CH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH are important species in the combustion system. The reaction mechanism between CH and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH is elucidated at the CCSD(T)//BHandHLYP/6-311+G(3df, 2p) level of theory. The results of quantum chemistry calculation show that the CH free radicals preferentially insert into the O-H and C-H bonds of CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups in the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH molecule. Meanwhile, the insertions of the CH radical into C-O and C-C bonds are much more difficult due to having high energy barriers. The main products of the reaction are: CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub> + OH, CH<sub>3</sub>C(OH)CH<sub>2</sub> + H, CH<sub>3</sub>CHO + CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> + H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>OH. The geometries of the species and the heats of reaction at 0 K are in good agreement with the available experimental results. These results can provide guidance for future experimental work.

**Keywords:** Methylidyne radical, ethanol, CCSD(T), reaction mechanism.

\* Corresponding author.

*E-mail address:* [nghia.nguyentrong@hust.edu.vn](mailto:nghia.nguyentrong@hust.edu.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5180>

# Nghiên cứu cơ chế phản ứng chèn của methylidyne với ethanol bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Nguyễn Trọng Nghĩa \*

Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 28 tháng 12 năm 2020

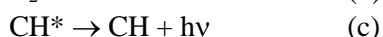
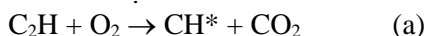
Chỉnh sửa ngày 04 tháng 9 năm 2021; Chấp nhận đăng ngày 27 tháng 9 năm 2021

**Tóm tắt:** CH và C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH là các cấu tử quan trọng trong hệ cháy. Cơ chế phản ứng giữa CH và C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH đã được làm sáng tỏ ở mức CCSD(T)//BHandHLYP/6-311+G(3df,2p). Kết quả tính toán hóa học lượng tử cho thấy gốc tự do CH ưu tiên chèn vào các liên kết O-H và C-H của các nhóm CH<sub>2</sub> và CH<sub>3</sub> trong phân tử C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Trong khi đó, phản ứng chèn của CH vào liên kết C-O và C-C khó khăn hơn nhiều do có hàng rào năng lượng lớn. Các sản phẩm chính của phản ứng là: CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub> + OH, CH<sub>3</sub>C(OH)CH<sub>2</sub> + H, CH<sub>3</sub>CHO + CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> + H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> và C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>OH. Cấu trúc hình học của các cấu tử và nhiệt phản ứng ở 0 K phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm có sẵn. Kết quả nghiên cứu này làm cơ sở nghiên cứu cho thực nghiệm trong tương lai.

**Từ khóa:** Gốc tự do methylidyne, ethanol, CCSD(T), cơ chế phản ứng.

## 1. Mở đầu

Gốc tự do methylidyne (CH) ở trạng thái cơ bản (X<sup>2</sup>Π) là một trong những cấu tử quan trọng trong hệ cháy cũng như trong môi trường liên sao [1-4]. Trong hệ cháy, methylidyne được hình thành trong quá trình đốt các hydrocarbon nhỏ tạo thành gốc tự do CH\* ở trạng thái kích thích (<sup>2</sup>Δ), sau đó chuyển thành gốc CH ở trạng thái cơ bản. Ví dụ:



Trong đó, hằng số tốc độ của các quá trình (a) và (b) lần lượt là  $3,6 \times 10^{-14}$  và  $1,8 \times 10^{-11}$  (cm<sup>3</sup> phân tử<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) [1], bước sóng bức xạ quá trình (c) là 430 nm [2]. Trong môi trường liên sao, methylidyne hình thành do sự quang phân CH<sub>4</sub> [3]. Trong phòng thí nghiệm, methylidyne được tạo ra bằng cách quang phân CHBr<sub>3</sub>, CHClBr<sub>2</sub>,... Bằng phương pháp thực nghiệm kết

hợp với lý thuyết, Walsh và cộng sự [4] cũng đã xác định được nồng độ của CH trong ngọn lửa cháy hydrocarbon ở các điều kiện khác nhau. Methylidyne liên quan đến nhiều phản ứng quan trọng như phản ứng với các hydrocarbon nhỏ tạo thành các hydrocarbon lớn hơn và hình thành muội than; sự hình thành NO<sub>x</sub> từ NO,...

Khả năng phản ứng của methylidyne rất cao do cấu trúc electron của nó có chứa một orbital phân tử bị chiếm chứa một electron và một orbital phân tử không liên kết trống; cả hai orbital này đều ở nguyên tử carbon. Điều này cho phép gốc methylidyne có thể dễ dàng phản ứng với các cấu tử trong pha khí như O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>OH,... [5-11] mà không thông qua hàng rào năng lượng.

Phản ứng của CH với CH<sub>3</sub>OH (một nhiên liệu cháy quan trọng) và các đồng vị CH<sub>3</sub>OD và CD<sub>3</sub>OH được nghiên cứu bởi Johnson và cộng sự [10] bằng phương pháp huỳnh quang cảm ứng laser cho thấy các phản ứng này đều xảy ra nhanh với hằng số tốc độ ở 298K trong khoảng  $2,1 - 2,6 \times 10^{-10}$  (cm<sup>3</sup> phân tử<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Để giải thích cơ chế của phản ứng này, Zhang và cộng sự [11] đã tiến hành tính toán ở mức

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nghia.nguyentrong@hust.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5180>

CCSD(T)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311G(d,p). Kết quả tính hóa học lượng tử cho thấy gốc methylidyne tạo với methanol các phức van der Waals trước khi chèn vào các liên kết O-H và C-H trong phân tử CH<sub>3</sub>OH theo các trạng thái chuyển tiếp có năng lượng tương quan thấp hơn chất phản ứng 1,1 - 2,5 kcal/mol. Điều này gợi ý rằng phản ứng xảy ra dễ dàng với hằng số tốc độ gần với hằng số tốc độ va chạm, phù hợp với thực nghiệm của Johnson [10].

Ethanol là một nhiên liệu thay thế quan trọng và đang được sử dụng rộng rãi dưới dạng xăng sinh học E5, E10,... Tuy nhiên, phản ứng giữa ethanol với gốc tự do methylidyne vẫn chưa được nghiên cứu. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ với phiếm hàm BHandHLYP kết hợp với phương pháp chùm tương tác kích thích đơn, đôi với sự xử lý nhiễu loạn của kích thích ba, CCSD(T), để làm rõ cơ chế phản ứng chèn giữa CH với C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Từ đó, xác định các sản phẩm chính của phản ứng cũng như các thông số phân tử của các cấu tử liên quan làm cơ sở cho các nghiên cứu liên quan đến hai tác nhân quan trọng này.

## 2. Phương pháp tính

Cấu trúc phân tử của các cấu tử liên quan đến phản ứng C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + CH được tối ưu hoàn toàn theo lý thuyết DFT sử dụng phần mềm Gaussian 09 [12]. Trong đó, phương pháp DFT-BHandHLYP (là một phiếm hàm Half-and-Half có sự kết hợp của phiếm hàm trao đổi B88 với phiếm hàm tương quan LYP:  $E_{xc}^{BHandHLYP} = 0.5 * E_x^{HF} + 0.5 * E_x^{LSDA} + 0.5 * \Delta E_x^{Becke88} + E_c^{LYP}$ ) [13] được sử dụng cùng với bộ hàm cơ sở 6-311+G(3df,2p). Từ cấu trúc đã tối ưu được, chúng tôi tính tần số dao động ở cùng mức trên. Cấu trúc mỗi cấu tử xác định được là cực tiểu địa phương hoặc trạng thái chuyển tiếp dựa trên tần số dao động tính được và xác nhận bằng kết quả tính tọa độ nội phản ứng ở cùng mức tối ưu. Để thu được giá trị năng lượng gần đúng tốt hơn, chúng tôi tính năng lượng điểm đơn của mỗi cấu tử tối ưu được theo phương pháp chùm tương tác kích

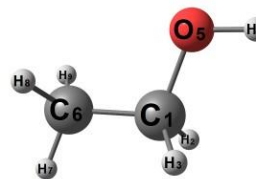
thích đơn, đôi với sự xử lý nhiễu loạn của kích thích ba, CCSD(T) [14] với cùng bộ hàm cơ sở. Từ các giá trị tính được đối với các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng, chúng tôi tính nhiệt phản ứng đối với mỗi đường phản ứng. Để xác định độ tin cậy của các giá trị tính toán, chúng tôi tiến hành so sánh thông số cấu trúc và nhiệt phản ứng với các giá trị từ thực nghiệm.

## 3. Kết quả và thảo luận

Bảng 1. So sánh cấu trúc của các chất phản ứng (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH và CH) tính theo phương pháp BHandHLYP/6-311+G(3df,2p) với thực nghiệm

Độ dài, r, (Å) Góc, ∠, (°)	Tính toán	Thực nghiệm <sup>a,b</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		
rC <sub>6</sub> -H <sub>7</sub>	1,084	1,088
rC <sub>6</sub> -H <sub>8</sub>	1,083	1,086
rC <sub>1</sub> -H <sub>3</sub>	1,088	1,098
rC <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	1,409	1,431
rO <sub>5</sub> -H <sub>4</sub>	0,948	0,971
rC <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1,506	1,512
∠C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub>	108,2	107,8
∠C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	110,0	105,4
CH		
rC-H	1,110	1,120

<sup>a,b</sup>từ các tài liệu tham khảo [15, 16].

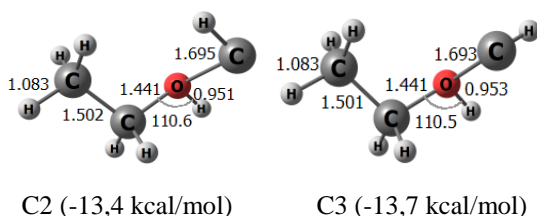


Hình 1. Cấu trúc hình học của C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Trong nghiên cứu này, ký hiệu RA được dùng cho các chất tham gia phản ứng (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH và CH), TSi (TS1, TS2, TS3,...) kí hiệu các trạng thái chuyển tiếp, Ci (i = 1 - 4) là các phức van der Waals trước phản ứng (các complex). ISi (IS1, IS2, IS3,...) là các trạng thái trung

gian hình thành do sự chèn của gốc CH vào phân tử  $C_2H_5OH$  hoặc do quá trình đồng phân hóa của các trạng thái trung gian này; PRi (PR1, PR2, PR3,...) là các sản phẩm cuối của phản ứng giữa  $C_2H_5OH$  với CH.

Trước tiên, chúng tôi tiến hành tối ưu hóa cấu trúc của các cấu tử liên quan bằng phương pháp BHandHLYP/6-311+G(3df,2p) và so sánh với các giá trị thực nghiệm có sẵn [15,16]. Kết quả được trình bày ở Bảng 1. Kết quả cho thấy sự phù hợp tốt giữa các giá trị tính toán và các giá trị thực nghiệm. Cụ thể độ dài liên kết O-H của phân tử  $C_2H_5OH$  tính ở mức BHandHLYP/6-311+G(3df,2p) là 0,948 Å gần với giá trị thực nghiệm 0,971 Å báo cáo bởi Gurvich và các cộng sự [15]. Tương tự, liên kết C-O có độ dài tính ở mức BHandHLYP/6-311+G(3df,2p) là 1,409 Å trong khi giá trị thực nghiệm là 1,431 Å; độ dài liên kết C-H tính ở mức này trong khoảng  $1,083 \div 1,088$  Å phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm  $1,086 \div 1,098$  Å. Như vậy qua các so sánh trên cho thấy việc sử dụng phương pháp BHandHLYP/6-311+G(3df,2p) để tối ưu cấu trúc cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm.



Hình 2. Cấu trúc hình học của hai phức chất đầu vào khi gốc CH kết hợp với nhóm OH của  $C_2H_5OH$ .

Đối với phản ứng chèn vào liên kết O-H: ban đầu, gốc tự do CH tạo thành với  $C_2H_5OH$  phức van der Waals (kí hiệu C2 trong bề mặt thể năng). Năng lượng của C2 thấp hơn một chút so với chất phản ứng với năng lượng tương quan là -13,4 kcal/mol. Giá trị năng lượng này phù hợp với giá trị -11,3 kcal/mol trong hệ phản ứng giữa CH với  $CH_3OH$  được báo cáo bởi Zhang và cộng sự [11]. Về cấu trúc của C2, độ dài liên kết C-O giữa nhóm CH và ethanol là 1,695 Å phù hợp với độ dài trong cấu trúc complex (trong tài liệu kí hiệu là a2) là 1,756 Å [11]. Từ complex C2, nguyên tử H trong nhóm

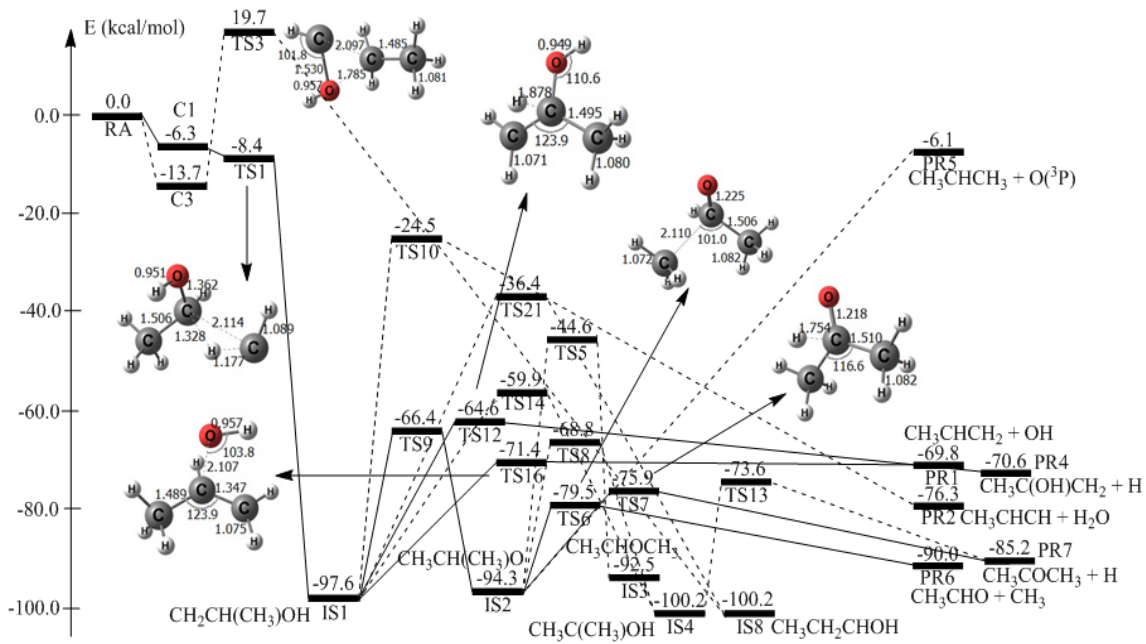
OH có thể dễ dàng chuyển sang nguyên tử C trong nhóm CH qua trạng thái chuyển tiếp TS2 nằm phía dưới chất phản ứng -5,3 kcal/mol tạo thành trạng thái trung gian IS5 ( $C_2H_5OCH_2$ , -91,6 kcal/mol). Trạng thái chuyển tiếp TS2 có tần số ảo duy nhất 1647i ứng với sự dịch chuyển nguyên tử H từ O sang C như đã phân tích. Độ dài liên kết giữa nguyên tử H này với nguyên tử O và C lần lượt là 1,106 và 1,326 Å phù hợp với quá trình sự đứt gãy liên kết O-H và hình thành liên kết C-H; đồng thời phù hợp với độ dài liên kết 1,123 và 1,335 Å trong trạng thái chuyển tiếp khi gốc CH chèn vào nhóm OH của phân tử  $CH_3OH$ . Ngoài ra, hàng rào năng lượng tại TS2 là 8,1 kcal/mol và năng lượng tương quan của trạng thái trung gian là -91,1 kcal/mol cũng phù hợp với các giá trị tương ứng 8,9 và -87,3 kcal/mol trong hệ  $CH_3OH + CH$  [11].

Đối với phản ứng chèn vào các liên kết C-H của nhóm  $CH_2$  và  $CH_3$ : gốc tự do CH cũng tạo thành với  $C_2H_5OH$  các phức van der Waals (kí hiệu C1 và C4 trong bề mặt thể năng) trước khi chèn vào các liên kết C-H tạo thành các trạng thái trung gian. Năng lượng của C1 và C4 thấp hơn chất phản ứng chỉ từ 1,3 đến 6,3 kcal/mol cho thấy đây là các complex có tương tác van der Waals khá yếu. Điều này phù hợp với nghiên cứu  $CH + CH_3OH$  [11], trong đó, complex có năng lượng tương quan là -3,6 kcal/mol so với chất phản ứng. Độ dài liên kết giữa nguyên tử C trong nhóm CH với nguyên tử H trong nhóm  $CH_2$  và giữa hai nguyên tử carbon này lần lượt là 1,373 và 2,396 Å phù hợp với các giá trị tương ứng là 1,248 và 2,275 Å trong hệ  $CH_3OH + CH$ . Tương tự như phản ứng chèn vào liên kết O-H, ở phản ứng chèn vào các liên kết C-H của nhóm  $CH_2$  và  $CH_3$ , sau khi gốc CH hình thành hai complex C1 và C4, nguyên tử H trong nhóm  $CH_2$  và  $CH_3$  của phân tử  $C_2H_5OH$  dễ dàng chuyển sang nguyên tử C trong nhóm CH qua các trạng thái chuyển tiếp TS1 và TS26 với năng lượng tương quan lần lượt là -8,4 và -3,7 kcal/mol tạo thành các trạng thái trung gian IS1 ( $CH_3CH(CH_2)OH$ , -97,6 kcal/mol) và IS9 ( $CH_2CH_2CH_2OH$ , -94,2 kcal/mol). Các trạng thái chuyển tiếp TS1 và TS26 có tần số ảo duy nhất là 545i và 498i ứng với sự chuyển vị

nguyên tử H từ nhóm CH<sub>2</sub> và CH<sub>3</sub> sang nhóm CH. Độ dài các liên kết giữa C và H đang hình thành và đứt gãy ở TS1 tương ứng là 1,177 và 1,328 Å; ở TS26 tương ứng là 1,210 và 1,270 Å lớn hơn độ dài liên kết C-H thông thường (khoảng 1,08 Å) phù hợp với độ dài liên kết ở trạng thái chuyển tiếp ứng với sự dịch chuyển của nguyên tử H như đã phân tích ở trên.

Đối với phản ứng chèn của gốc CH vào các liên kết C-O và C-C của C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: Đối với phản ứng chèn vào liên kết C-O, trước tiên gốc CH cũng tạo thành complex C3 với năng lượng tương quan -13,7 kcal/mol. Sau đó, nhóm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> chuyển từ OH sang CH thông qua trạng thái chuyển tiếp TS3 (19,7 kcal/mol). Trạng thái chuyển tiếp TS3 có tần số ảo duy nhất 1154i ứng với sự chuyển dịch nhóm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> từ OH sang CH; các độ dài liên kết C...C đang hình thành và C...O đang đứt gãy lần lượt là 2,097 và 1,785 Å lớn hơn so với độ dài liên kết thông thường C-C (1,506 Å) và C-O (1,409 Å) trong chất

phản ứng C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Các độ dài này cũng phù hợp với các độ dài C...C đang hình thành (2,085 Å) và C...O đang đứt gãy (1,746 Å) trong nghiên cứu trước đó của Zhang và cộng sự [11]. Điều đáng chú ý là quá trình chèn này có hàng rào năng lượng ở TS3 (năng lượng tương quan là 19,7 kcal/mol) cao hơn rất nhiều so với các hàng rào ứng với sự chèn của gốc CH vào các liên kết O-H (ở TS2, năng lượng tương quan là -5,3 kcal/mol), C-H của nhóm CH<sub>2</sub> (ở TS1, năng lượng tương quan là -8,4 kcal/mol), C-H của nhóm CH<sub>3</sub> (TS26, -3,7 kcal/mol). Kết quả này cho thấy quá trình chèn vào liên kết C-O đòi hỏi năng lượng cung cấp lớn và khó xảy ra trên thực tế do bị cạnh tranh bởi các đường phản ứng có năng lượng thấp hơn nhiều như đã phân tích. Do đó, quá trình chèn của nhóm CH vào liên kết C-O có thể bỏ qua. Tương tự, quá trình CH chèn vào liên kết C-C của C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH cũng được bỏ qua do có hàng rào năng lượng lớn.



Hình 3. Bề mặt thế năng rút gọn đối với gốc CH chèn vào liên kết C-H trong nhóm CH<sub>2</sub> và C-O của C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Như vậy, gốc tự do CH có thể dễ dàng chèn vào các liên kết O-H và C-H của nhóm CH<sub>2</sub> và nhóm CH<sub>3</sub> tạo thành các trạng thái trung gian IS9, IS1 và IS5, tương ứng. Các trạng thái trung gian này có thể đồng phân hóa thành các trạng

thái trung gian khác và phân hủy thành các sản phẩm khác nhau từ PR1 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub> + OH) đến PR18 (CH<sub>3</sub>CHCH + H<sub>2</sub>O). Kết quả chi tiết được trình bày trong bề mặt thế năng ở Hình 3 và 4. Bề mặt thế năng cho thấy có 06 đường

phản ứng có năng lượng thấp nhất (các đường nét liền) là các đường tạo thành các sản phẩm: PR1 ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{OH}$ ), PR4 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 + \text{H}$ ), PR6 ( $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3$ ), PR7 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}$ ), PR8 ( $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{O}$ ), PR11 ( $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}_2$ ) và PR16 ( $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$ ). Các đường phản ứng tạo thành các sản phẩm còn lại (đường nét đứt) đều có năng lượng cao nên không ưu tiên xảy ra trong thực tế.

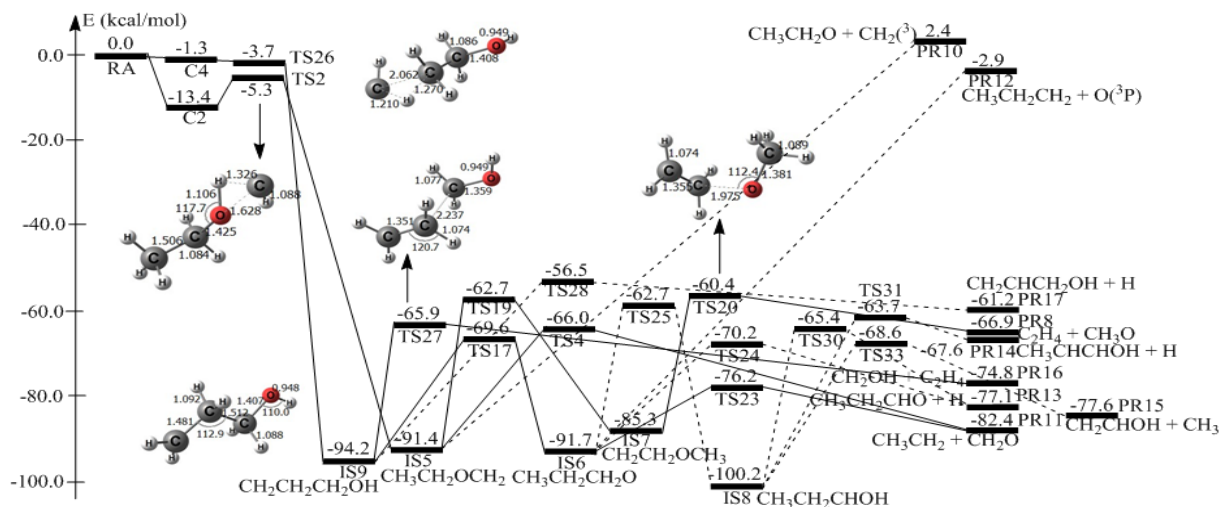
*Đường phản ứng tạo thành PR1 ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{OH}$ ) và PR4 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 + \text{H}$ ):* Hai đường phản ứng tạo thành PR1 và PR4 xảy ra khi gốc CH chèn vào liên kết C-H trong nhóm  $\text{CH}_2$  của phân tử  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  qua các trạng thái chuyển tiếp TS1 tạo thành các trạng thái trung gian IS1 ( $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , -97,6 kcal/mol) như đã phân tích ở trên. Sau đó, liên kết C-O giữa nhóm OH với nhóm CH ở giữa mạch carbon trong IS1 bị đứt gãy thông qua trạng thái chuyển tiếp TS16 với hàng rào năng lượng chỉ 26,2 kcal/mol tạo thành PR1 ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{OH}$ , -69,8 kcal/mol). Trạng thái chuyển tiếp TS16 tần số ảo duy nhất là 311i ứng với sự tách rời của nhóm OH khỏi mạch carbon. Độ dài liên kết C-O này là 2,107 Å cho thấy liên kết này đang đứt gãy theo hướng tạo thành sản phẩm PR1 như đã phân tích là phù hợp. Ngoài ra, liên kết C-H trong nhóm CH ở giữa mạch carbon có thể xảy ra đứt gãy theo hướng TS12 (-64,6 kcal/mol) tạo thành PR4 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 + \text{H}$ , -70,6 kcal/mol). Trạng thái chuyển tiếp TS12 tần số ảo duy nhất là 821i ứng với sự phân ly của liên kết C-H ở giữa mạch carbon với độ dài liên kết là 1,878 Å phù hợp với sự phân ly thành sản phẩm PR4.

*Đường phản ứng tạo thành PR6 ( $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3$ ) và PR7 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}$ ):* Khi nguyên tử H chuyển vị từ nhóm OH sang nguyên tử C trong nhóm  $\text{CH}_2$  ở đầu mạch thông qua trạng thái chuyển tiếp vòng 4 cạnh ở TS9 với năng lượng tương quan là -66,4 kcal/mol tạo thành trạng thái trung gian IS2 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ , -94,3 kcal/mol). Một trong hai nhóm  $\text{CH}_3$  hoặc nguyên tử H trong nhóm CH có thể tách khỏi nguyên tử C ở giữa mạch thông qua các trạng thái chuyển tiếp TS6 và TS7 tạo thành các sản

phẩm PR6 ( $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3$ , -90,0 kcal/mol) và PR7 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}$ , -85,2 kcal/mol), tương ứng. Hai trạng thái chuyển tiếp này có tần số ảo duy nhất và độ dài liên kết đang đứt gãy lần lượt là 507i và 2,110 Å đối với TS6; 1027i và 1,754 Å đối với TS7 phù hợp với trạng thái chuyển tiếp tạo thành các sản phẩm PR6 và PR7 như đã phân tích ở trên. Năng lượng tương quan của TS6 và TS7 lần lượt là -79,5 kcal/mol và -75,9 kcal/mol cho thấy các quá trình này có thể dễ dàng xảy ra do hai hàng rào năng lượng này thấp hơn nhiều so với hàng rào năng lượng của quá trình đồng phân hóa từ IS1 thành IS2 trước đó.

*Đường phản ứng tạo thành PR8 ( $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{O}$ ) và PR11 ( $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}_2$ ):* Hai đường phản ứng tạo thành PR8 và PR11 đều xảy ra khi gốc CH chèn vào liên kết O-H của phân tử  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  qua trạng thái chuyển tiếp TS2 tạo thành trạng thái trung gian IS5 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$ ) như đã phân tích ở trên. Sau đó, liên kết giữa nguyên tử O với nhóm  $\text{C}_2\text{H}_5$  trong IS5 bị đứt gãy thông qua trạng thái chuyển tiếp TS4 nằm thấp hơn chất phản ứng 66,0 kcal/mol tạo thành PR11 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ , -82,4 kcal/mol). Hoặc nguyên tử H có thể chuyển từ nhóm  $\text{CH}_3$  đầu mạch trong IS5 sang nhóm  $\text{CH}_2$  ở đầu mạch bên kia thông qua trạng thái chuyển tiếp vòng 5 cạnh ở TS19 (-62,7 kcal/mol) tạo thành trạng thái trung gian IS7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , -85,3 kcal/mol). Cuối cùng liên kết giữa O với nhóm  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  đứt gãy do nguyên tử C trong nhóm  $\text{CH}_2$  đầu mạch chuyển mật độ electron liên kết với nhóm  $\text{CH}_2$  bên cạnh thành PR8 ( $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{O}$ , -66,9 kcal/mol). Độ dài liên kết C-C giảm từ 1,479 Å trong IS7 xuống 1,355 Å trong TS20 còn 1,316 Å trong  $\text{C}_2\text{H}_4$  tạo thành. Độ dài liên kết C-O tăng từ 1,401 Å trong IS7 lên 1,975 Å trong TS20 ứng với tần số ảo trong TS20 là 536i cho thấy liên kết này đang đứt gãy tạo thành sản phẩm PR8 như đã phân tích. Hình 4 cho thấy hàng rào năng lượng cao nhất hình thành hai sản phẩm này ứng với các trạng thái chuyển tiếp TS4 và TS20 nằm dưới chất phản ứng lần lượt 66,0 kcal/mol và 60,4 kcal/mol chúng tỏ đây là các sản phẩm khá dễ dàng được tạo thành.





**Đường phản ứng tạo thành PR16 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>OH):** Đường phản ứng tạo thành PR16 xảy ra khi gốc CH chèn vào liên kết C-H trong nhóm CH<sub>3</sub> của phân tử C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH qua các trạng thái chuyển tiếp TS26 tạo thành các trạng thái trung gian IS9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) như đã phân tích ở trên. Sau đó, nhóm CH<sub>2</sub> đầu mạch lại chuyển mật độ electron để hình thành liên kết với nhóm CH<sub>2</sub> bên cạnh làm cho độ dài liên kết C-C giảm xuống từ 1,487 Å trong IS9 còn 1,351 Å trong TS27 và 1,316 Å trong C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> tạo thành. Ngược lại, độ dài liên kết C-C bên cạnh tăng từ 1,517 Å trong IS9 lên 2,237 Å trong TS27 ứng với sự phân ly của liên kết này để tạo thành sản phẩm PR16 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>OH, -74,8 kcal/mol). Hàng rào năng lượng của quá trình này là 28,3 kcal/mol ở TS27, thấp hơn nhiều so với nhiệt phản ứng tỏa ra từ giai đoạn trước đó hình thành IS9 từ chất phản ứng là 94,2 kcal/mol. Năng lượng của giai đoạn hình thành IS9 giúp cho quá trình tiếp theo xảy ra dễ dàng.

**Nhiệt phản ứng**

Bảng 2. So sánh nhiệt phản ứng ở 0 K tính theo CCSD(T)//BHandHLYP/6-311+G(3df,2p) với các giá trị tương ứng từ thực nghiệm, đơn vị kcal/mol

Đường phản ứng	Tính toán	Thực nghiệm <sup>a</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CH → CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> + OH	-69,8	-68,5 ± 0,9

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CH → CH <sub>3</sub> C(OH)CH <sub>2</sub> + H	-70,6	-72,3 ± 0,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CH → CH <sub>3</sub> CHO + CH <sub>3</sub>	-90,0	-88,1 ± 1,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CH → CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + H	-85,1	-85,2 ± 0,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CH → CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O	-66,9	-64,3 ± 1,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CH → CH <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	-82,4	-79,2 ± 1,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + CH → CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> OH	-74,8	-73,7 ± 0,9

<sup>a</sup>từ các tài liệu tham khảo [17-21].

**Từ các kết quả về nhiệt động học của các chất đầu và sản phẩm ta tính được nhiệt phản ứng, ΔH<sup>o</sup><sub>pu</sub> đối với mỗi đường phản ứng.** Trong đó, các giá trị nhiệt phản ứng đối với các sản phẩm chính ở trên được tính ở 0 K và so sánh với các giá trị thực nghiệm trong Bảng 2. Trong đó, giá trị nhiệt thực nghiệm nhiệt phản ứng được xác định từ các giá trị thực nghiệm nhiệt hình thành của các cấu tử liên quan từ tài liệu tham khảo [17-21].

Bảng 2 cho thấy các giá trị nhiệt phản ứng tính ở mức CCSD(T)//BHandHLYP/6-311+G(3df,2p) phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm. Ví dụ đối với đường phản ứng C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + CH → CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub> + OH, nhiệt

phản ứng tính được là  $-69,8$  kcal/mol nằm trong phạm vi sai số của giá trị thực nghiệm là  $-68,5 \pm 0,9$  kcal/mol. Tương tự các giá trị khác cũng cho kết quả sai số thường không quá 2 kcal/mol cho thấy phương pháp này cho kết quả đáng tin cậy.

#### 4. Kết luận

Gốc tự do CH là cấu tử quan trọng trong hệ cháy;  $C_2H_5OH$  là nhiên liệu tái tạo đang được sử dụng như xăng E5, E10. Bề mặt thế năng của phản ứng giữa CH và  $C_2H_5OH$  đã được thiết lập sử dụng phương pháp BHandHLYP kết hợp với CCSD(T). Kết quả tính toán cho thấy gốc tự do CH ưu tiên chèn vào các liên kết O-H và C-H của các nhóm  $CH_2$  và  $CH_3$  trong phân tử  $C_2H_5OH$ . Mỗi phản ứng chèn này đều thông qua một complex là tương tác van der Waals giữa gốc tự do CH với các nhóm nguyên tử trong  $C_2H_5OH$  với năng lượng liên kết khoảng 1,3 đến 13,4 kcal/mol. Các phản ứng chèn này khá thuận lợi với hàng rào năng lượng ở TS1, TS2 và TS26 với năng lượng tương quan khoảng  $-3,7$  kcal/mol đến  $-8,4$  kcal/mol so với chất phản ứng. Các trạng thái trung gian tương ứng được tạo ra bền vững với năng lượng tương quan khoảng gần  $-100$  kcal/mol so với chất phản ứng. Các trạng thái trung gian này đồng phân hóa hoặc phân hủy thành các sản phẩm khác nhau với các sản phẩm chính của phản ứng là: PR1 ( $CH_3CHCH_2 + OH$ ), PR4 ( $CH_3C(OH)CH_2 + H$ ), PR6 ( $CH_3CHO + CH_3$ ), PR7 ( $CH_3COCH_3 + H$ ), PR8 ( $C_2H_4 + CH_3O$ ), PR11 ( $CH_2O + CH_3CH_2$ ) và PR16 ( $C_2H_4 + CH_2OH$ ).

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2018.33.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] K. Devriendt, H. V. Look, B. Ceusters, J. Peeters, Kinetics of Formation of Chemiluminescent  $CH(A^2\Delta)$  by the Elementary Reactions of  $C_2H(X^2\Sigma^+)$  with  $O(^3P)$  and  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ : A Pulse Laser Photolysis Study, *Chem, Phys, Lett*, Vol. 261, No. 4-5, 1996, pp. 450-456, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)01023-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)01023-8).
- [2] A. M. Bass, H. P. Broida, A Spectrophotometric Atlas of the Spectrum of CH from 3000 to 5000 Å, *Natl, Bur, Stand, Monogr, U. S.*, 1961.
- [3] D. H. Mordaunt, I. R. Lambert, G. P. Morley, M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, L. Schnieder, K. H. Welge, Primary Product Channels in the Photodissociation of Methane at 121.6 nm, *J. Chem, Phys*, Vol. 98, 1993, pp. 2054-2065, <https://doi.org/10.1063/1.464237>.
- [4] K. T. Walsh, M. B. Long, M. A. Tanoff, M. D. Smooke, Experimental and Computational Study of CH,  $CH^*$ , and  $OH^*$  in an Axisymmetric Laminar Diffusion Flame, *Symp, Combust, Proc*, Vol. 27, No. 1, 1998, pp. 615-623, [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(98\)80453-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(98)80453-0).
- [5] M. Röhrig, E. L. Petersen, D. F. Davidson, R. K. Hanson, C. T. Bowman, Measurement of the Rate Coefficient of the Reaction  $CH + O_2 \rightarrow$  Products in the Temperature Range 2200 to 2600 K, *Int, J. Chem, Kinet*, Vol. 29, No. 10, 1997, pp. 781-789, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1997\)29:10<781::AID-KIN7>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:10<781::AID-KIN7>3.0.CO;2-I).
- [6] Y. Wang, Y. Tang, Y. Shao, Theoretical Investigation on the Reaction of Methylidyne Radical (CH) with Acetaldehyde ( $CH_3CHO$ ), *Comput, Theor, Chem*, Vol. 1103, No. 1, 2017, pp. 56-62, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.01.029>.
- [7] H. M. T. Nguyen, H. T. Nguyen, T. N. Nguyen, H. V. Hoang, L. Vereecken, Theoretical Study on the Reaction of the Methylidyne Radical,  $CH(X^2\Pi)$ , with Formaldehyde,  $CH_2O$ , *J. Phys, Chem. A*, Vol. 118, No. 38, 2014, pp. 8861-8871, <https://doi.org/10.1021/jp506175k>.
- [8] C. He, A. M. Thomas, G. R. Galimova, A. M. Mebel, R. I. Kaiser, Gas-Phase Formation of 1-Methylcyclopropene and 3-Methylcyclopropene via the Reaction of the Methylidyne Radical ( $CH; X^2\Pi$ ) with Propylene ( $CH_3CHCH_2; X1A'$ ), *J. Phys, Chem. A*, Vol. 123, No. 49, 2019, pp. 10543-10555, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b09815>.
- [9] E. Carrasco, K. J. Smith, G. Meloni, Synchrotron Photoionization Study of Furan and 2-Methylfuran Reactions with Methylidyne Radical (CH) at 298 K,



- J. Phys. Chem. A, Vol. 122, No. 1, 2018, pp. 280-291, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b10382>.
- [10] D. G. Johnson, M. A. Blitz, W. P. Seakins, The Reaction of Methylidene (CH) with Methanol Isotopomers, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 2, 2000, pp. 2549-2554, <https://doi.org/10.1039/B001380N>.
- [11] X. B. Zhang, J. J. Liu, Z. S. Li, J. Y. Liu, C. C. Sun, Theoretical Study on the Mechanism of the CH + CH<sub>3</sub>OH Reaction, J. Phys. Chem. A, Vol. 106, No. 15, 2002, pp. 3814-3818, <https://doi.org/10.1021/jp014602w>.
- [12] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc, Wallingford CT., 2010.
- [13] A. D. Becke, A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-functional Theories, J. Chem. Phys., Vol. 98, 1993, pp. 1372-77, <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- [14] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, Quadratic Configuration Interaction - A General Technique for Determining Electron Correlation Energies, J. Chem. Phys., Vol. 87, 1987, pp. 5968-75, <https://doi.org/10.1063/1.453520>.
- [15] L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C. B. Alcock, Thermodynamic Properties of Individual Substances, Fourth Edition, Hemisphere Pub. Co., New York, 1989.
- [16] K. P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, IV, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co., 1979.
- [17] W. Malcolm, Jr. Chase, Nist-Janaf Thermochemical Tables, Fourth Edition, American Institute of Physics, New York, USA, 1998.
- [18] A. Burcat, B. Ruscic, Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables; Argonne National Laboratory, The University of Chicago, 2005.
- [19] B. Ruscic, J. E. Boggs, A. Burcat, A. G. Csaszar, J. Demaison, R. Janoschek, J. M. L. Martin, M. L. Morton, M. J. Rossi, J. F. Stanton, P. G. Szalay, P. R. Westmoreland, F. Zabel, T. Berces, IUPAC Critical Evaluation of Thermochemical Properties of Selected Radicals, Part I, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 34, 2005, pp. 573-656, <https://doi.org/10.1063/1.1724828>.
- [20] M. Frenkel, K. N. Marsh, R. C. Wilhoit, G. J. Kabo, G. N. Roganov, Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State, Thermodynamics Research Center, College Station, TX, 1994.
- [21] J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, Three Methods To Measure RH Bond Energies, J. Phys. Chem., Vol. 98, No. 11, 1994, pp. 2744-2765, <https://doi.org/10.1021/j100062a009>.