

# Nghiên cứu cơ chế phản ứng của metanol với các gốc tự do $\bullet\text{XH}_3$ ( $X = \text{C}, \text{Si}$ )

Theoretical Study on the Mechanism of the  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{XH}_3$  ( $X = \text{C}, \text{Si}$ ) Reactions

Nguyễn Trọng Nghĩa\*, Nguyễn Ngọc Tuệ

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 09-7-2018; chấp nhận đăng: 20-3-2019

## Tóm tắt

Cơ chế phản ứng của metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) với các gốc tự do  $\bullet\text{XH}_3$  ( $X = \text{C}, \text{Si}$ ) đã được nghiên cứu bằng lý thuyết obitan phân tử dựa trên phương pháp CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Đối với phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{CH}_3$ , các đường sản phẩm chính ứng với sự tách H tạo thành các sản phẩm PR1 ( $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{CH}_4$ : 0,0 kcal.mol<sup>-1</sup>) và PR2 ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$ : -8,1 kcal.mol<sup>-1</sup>) qua các trạng thái chuyển tiếp TS1 và TS2 có năng lượng tương ứng là 12,0 và 12,8 kcal/mol so với các chất phản ứng. Trong khi đó, đối với phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{SiH}_3$ , các đường phản ứng chính là phản ứng tách H tạo thành PR7 ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{SiH}_4$ : 3,4 kcal/mol) và các phản ứng thế tạo thành PR8 ( $\text{H}^\bullet + \text{CH}_3\text{OSiH}_3$ : -0,3 kcal.mol<sup>-1</sup>) và PR9 ( $\bullet\text{CH}_3 + \text{SiH}_3\text{OH}$ : -28,7 kcal.mol<sup>-1</sup>) qua các trạng thái chuyển tiếp TS7 (16,2 kcal.mol<sup>-1</sup>), TS8 (16,5 kcal.mol<sup>-1</sup>) và TS9 (17,0 kcal.mol<sup>-1</sup>), tương ứng. Các thông số cấu trúc tính được cho các cấu tử trong các PES và nhiệt phản ứng phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm.

Từ khóa: Cơ chế phản ứng, gốc silyl ( $\bullet\text{SiH}_3$ ), gốc methyl ( $\bullet\text{CH}_3$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), PES.

## Abstract

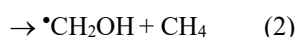
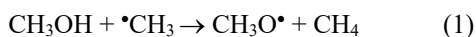
The mechanism for the reactions of methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) with  $\bullet\text{XH}_3$  ( $X = \text{C}, \text{Si}$ ) radicals have been investigated by ab initio molecular orbital theory based on the CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ method. For the  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{CH}_3$  reaction, the major product pathways channels are H-abstraction forming PR1 ( $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{CH}_4$ : 0,0 kcal.mol<sup>-1</sup>) and PR2 ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$ : -8,1 kcal.mol<sup>-1</sup>) via transition states TS1 and TS2 lying 12,0 and 12,8 kcal/mol above the reactants, respectively. While for the  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{SiH}_3$  reaction, the major product pathways channels are the H-abstraction forming PR7 ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{SiH}_4$ : 3,4 kcal/mol) and substitution channels forming PR8 ( $\text{H}^\bullet + \text{CH}_3\text{OSiH}_3$ : -0,3 kcal.mol<sup>-1</sup>) and PR9 ( $\bullet\text{CH}_3 + \text{SiH}_3\text{OH}$ : -28,7 kcal.mol<sup>-1</sup>) via transition states TS7 (16,2 kcal.mol<sup>-1</sup>), TS8 (16,5 kcal.mol<sup>-1</sup>) and TS9 (17,0 kcal.mol<sup>-1</sup>), respectively. The predicted geometry parameters for the species in the PESs and the heats of reaction in this work are in good agreement with available experimental data.

Keywords: Reaction mechanism, silyl radical ( $\bullet\text{SiH}_3$ ), methyl radical ( $\bullet\text{CH}_3$ ), methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), PES.

## 1. Mở đầu

Hiện nay, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), một trong những dẫn xuất hydrocarbon đơn giản nhất, là một nhiên liệu thay thế quan trọng do ít gây ô nhiễm môi trường và có khả năng tái tạo.[1,2] Do đó, sự hiểu biết về tính chất, cơ chế và động học phản ứng của chúng với các tác nhân khác nhau là cần thiết.

Phản ứng của  $\text{CH}_3\text{OH}$  với gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$  đã được tiến hành bằng cả phương pháp lý thuyết và thực nghiệm.[3-9] Các nghiên cứu thực nghiệm tập trung vào hai cơ chế tách H ở nhóm OH và  $\text{CH}_3$ :



Trong đó, các tác giả đã báo cáo các kết quả hằng số tốc độ của từng đường phản ứng và hằng số tốc độ tổng ở một số khoảng nhiệt độ khác nhau. Ví dụ, Anastasi và Hancock[3] sử dụng kỹ thuật phổ UV-Vis đã đo được hằng số tốc độ tổng trong khoảng nhiệt độ 525 – 603 K là  $1.3 \times 10^{-11} e^{-55.29 [\pm 3.32 \text{ kJ/mol}]/RT}$  (cm<sup>3</sup> phân tử<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) với R, T lần lượt là hằng số khí lý tưởng và nhiệt độ tuyệt đối. Về phương diện lý thuyết, Dombrowsky và cộng sự[8] đã sử dụng phương pháp nhiễu loạn MP2, MP4 kết hợp với phương pháp hỗn hợp G2 tính cho hai đường phản ứng này. Các kết quả cho thấy gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$  tách trực tiếp nguyên tử H<sup>•</sup> qua hai hàng rào năng lượng 13,6 và 14,0 kcal/mol tương ứng với đường (1) và (2). Thọ và Sáng[9] cũng đã xây dựng bề mặt thế năng cho phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{CH}_3$  ở mức lý thuyết CCSD(T)//B3LYP/6-311++G(3df,2p); mức này cao hơn mức G2 của Jobkowski. Kết quả cho thấy các hàng rào năng lượng và các sản phẩm phản ứng đều thấp hơn một chút,

\* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 903490996  
Email: nghia.nguyentrong@hust.edu.vn

trong khoảng 0,7 kcal/mol, so với kết quả ở mức G2 trước đó. Bên cạnh đó, các tác giả cũng đã xét đến khả năng gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$  thay thế nguyên tử H trong nhóm OH của  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Tuy nhiên, phản ứng thế H trong nhóm  $\text{CH}_3$  và thế nhóm OH vẫn chưa được nghiên cứu. Ngoài ra, phản ứng của metanol với gốc  $\bullet\text{SiH}_3$ , một gốc tự do có cùng cấu trúc electron với  $\bullet\text{CH}_3$ , hoàn toàn chưa được nghiên cứu.

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng cả hai phương pháp DFT-B3LYP và CCSD(T) với bộ hàm cơ sở lớn là aug-cc-pVTZ để nghiên cứu và so sánh cơ chế phản ứng đầy đủ bao gồm phản ứng tách H và thay thế H và OH của  $\text{CH}_3\text{OH}$  bởi các gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$  và  $\bullet\text{SiH}_3$ .

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Để xây dựng được PES, trước hết chúng tôi sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ DFT-B3LYP (phiếm hàm trao đổi không cục bộ ba thông số của Becke với phiếm hàm tương quan của Lee, Yang và Parr) với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ để tối ưu hóa cấu trúc cho tất cả các chất phản ứng, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm phản ứng. Sau đó, tính năng lượng điểm đơn cho mỗi cấu trúc tối ưu được bằng phương pháp CCSD(T) với cùng bộ hàm cơ sở. Năng lượng tổng của mỗi cấu tử bằng năng lượng điểm đơn cộng với năng lượng dao động điểm không (ZPE). Các trạng thái chuyển tiếp được kiểm tra bằng cách phân tích tần số dao động kết hợp với tính tọa độ nội phản ứng (IRC). Các tính toán hóa học lượng tử được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 2009.[10] Dựa vào PES và các kết quả tính toán thông số nhiệt động cho các chất đầu (RA) và sản phẩm (PR), xác định được các giá trị  $\Delta H^\circ_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta G^\circ_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta S^\circ_{298\text{pu}}$  đối với mỗi đường phản ứng. Các giá trị nhiệt phản ứng,  $\Delta H^\circ_{298\text{pu}}$ , tính ở trên được so sánh với các giá trị từ thực nghiệm có sẵn.[11-18]

## 3. Kết quả và thảo luận

Trước tiên, để xác định độ tin cậy của phương pháp tối ưu, chúng tôi so sánh các độ dài và góc liên kết tính được ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ của các chất phản ứng ( $\text{CH}_3\text{OH}$  và  $\bullet\text{XH}_3$  ( $X = \text{C}, \text{Si}$ )) với thực nghiệm. Cấu dạng của  $\text{CH}_3\text{OH}$  được chọn là các cấu dạng xen kẽ vì đây là trạng thái cơ bản, có năng lượng thấp nhất; cấu dạng này cũng được xác nhận bằng thực nghiệm bởi Venkateswarlu và cộng sự.[19] Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy sự phù hợp tốt giữa các giá trị tính của chúng tôi với các giá trị thực nghiệm có sẵn. Ví dụ, đối với  $\text{CH}_3\text{OH}$  khi tính theo phương pháp B3LYP/aug-cc-pVTZ, độ dài các liên kết C-H, C-O và O-H tính được lần lượt là 1,094, 1,423 và 0,961 Å nằm trong phạm vi sai số của giá trị thực nghiệm là  $1,096 \pm 0,010$ ,  $1,427 \pm 0,007$  và  $0,956$

$\pm 0,015$  Å; các góc liên kết  $\angle\text{HCH}$  và  $\angle\text{COH}$  tính được và thực nghiệm (trong ngoặc đơn) lần lượt là  $109,0^\circ$  ( $108,87 \pm 2^\circ$ ) và  $109,0^\circ$  ( $109,03 \pm 0,75^\circ$ ). Tương tự, các thông số cấu trúc của  $\bullet\text{CH}_3$  và  $\bullet\text{SiH}_3$  tính theo B3LYP/aug-cc-pVTZ cũng có sự phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm (bảng 1). Điều này chứng tỏ, việc sử dụng phương pháp B3LYP với bộ hàm cơ sở lớn aug-cc-pVTZ ở đây là phù hợp và cho kết quả đáng tin cậy.

### PES của phản ứng $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{CH}_3$

Cấu trúc hình học của các chất đầu và trạng thái chuyển tiếp được trình bày ở hình 1. Bề mặt thế năng tính ở mức CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ được trình bày ở hình 2. Trong đó, các trạng thái chuyển tiếp được kí hiệu là TSx (TS1, TS2, ..., TS5), các sản phẩm được kí hiệu là PRy (PR1, PR2, ..., PR5).

**Bảng 1:** So sánh cấu trúc của các chất phản ứng ( $\text{CH}_3\text{OH}$  và  $\text{XH}_3$  ( $X = \text{C}, \text{Si}$ )) tính toán và thực nghiệm.

Độ dài (Å)/Góc ( $^\circ$ )	B3LYP/aug-cc-pVTZ	Thực nghiệm <sup>a,b,c</sup>
rC-H	1,094	$1,096 \pm 0,010$ <sup>a</sup>
rC-O	1,423	$1,427 \pm 0,007$ <sup>a</sup>
rO-H	0,961	$0,956 \pm 0,015$ <sup>a</sup>
$\angle\text{HCH}$	109,0	$108,87 \pm 2$ <sup>a</sup>
$\angle\text{COH}$	109,0	$109,03 \pm 0,75$ <sup>a</sup>
$\angle\text{HCOH}$	180,0	180 <sup>a</sup>
rC-H	1,078	$1,079$ <sup>b</sup>
$\angle\text{HCH}$	120,0	$120,0$ <sup>b</sup>
rSi-H	1,485	$1,468$ <sup>c</sup>
$\angle\text{HSiH}$	111,1	$110,5$ <sup>c</sup>

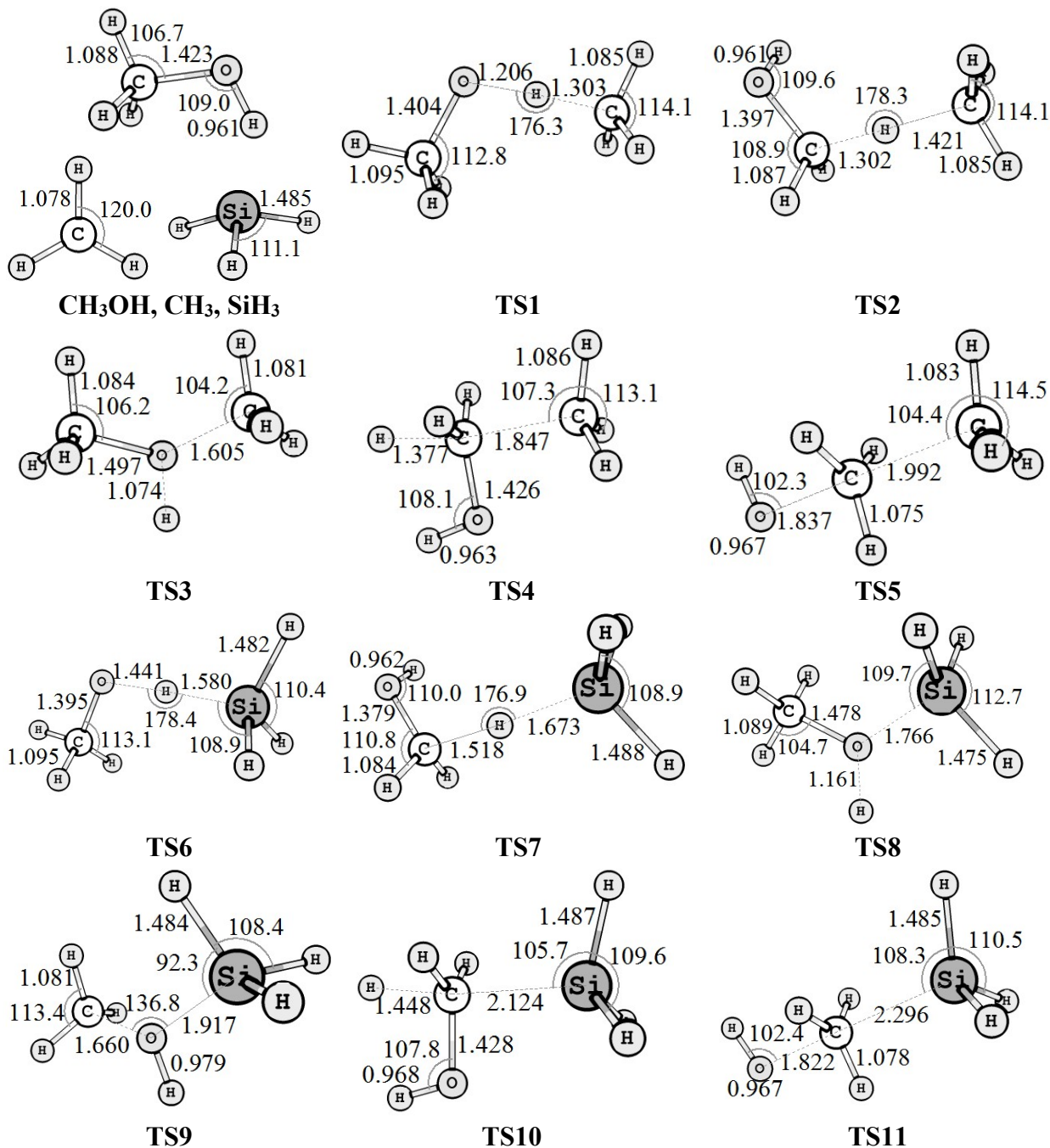
<sup>a</sup> từ tài liệu 19; <sup>b</sup> từ tài liệu 20; <sup>c</sup> từ tài liệu 21.

Nguyên tử C trong gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$  có một e độc thân có thể tấn công vào các nguyên tử H trong nhóm OH và  $\text{CH}_3$  (phản ứng tách H); vào nguyên tử O (phản ứng thế nguyên tử H và thế nhóm  $\text{CH}_3$ ); và vào nguyên tử C (phản ứng thế nguyên tử H và thế nhóm OH) của phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Bề mặt thế năng ở hình 2 cho thấy trong 5 hướng phản ứng trên, hai phản ứng tách H tạo thành PR1 và PR2 có hàng rào năng lượng thấp nhất.

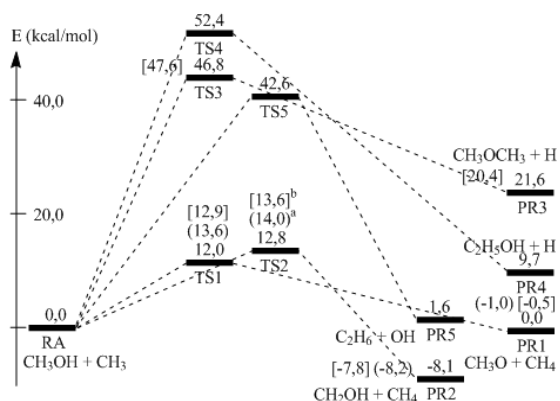
Các đường phản ứng tạo thành PR1 ( $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{CH}_4$ ) và PR2 ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$ ): Khi gốc  $\bullet\text{CH}_3$  tấn công vào H trong nhóm OH và  $\text{CH}_3$  của  $\text{CH}_3\text{OH}$  tạo thành các sản phẩm PR1 (0,0 kcal/mol) và PR2 (-8,1 kcal/mol) theo hướng trạng thái chuyển tiếp TS1 và TS2 có năng lượng tương quan 12,0 và 12,8 kcal/mol, tương ứng. Các trạng thái chuyển tiếp TS1 và TS2 có tần số ảo duy nhất lần lượt là  $1677,4i$  và  $1601,5i$   $\text{cm}^{-1}$  ứng với sự di chuyển của nguyên tử H từ nhóm OH và  $\text{CH}_3$  của  $\text{CH}_3\text{OH}$  sang gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$ . Cấu trúc

của  $\text{CH}_3\text{OH}$  và  $\cdot\text{CH}_3$  của chúng tôi tính ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ phù hợp với các giá trị thực nghiệm như đã phân tích. Cấu trúc của TS1 và TS2 của chúng tôi cũng phù hợp với các cấu trúc tương ứng được công bố bởi Dombrowsky và cộng sự [8] cũng như bởi Thọ và Sáng [9]. Ví dụ, độ dài liên kết giữa nguyên tử H này với O và C (O-H và C-H) trong TS1 của chúng tôi lần lượt là 1.206 và 1.303 Å phù

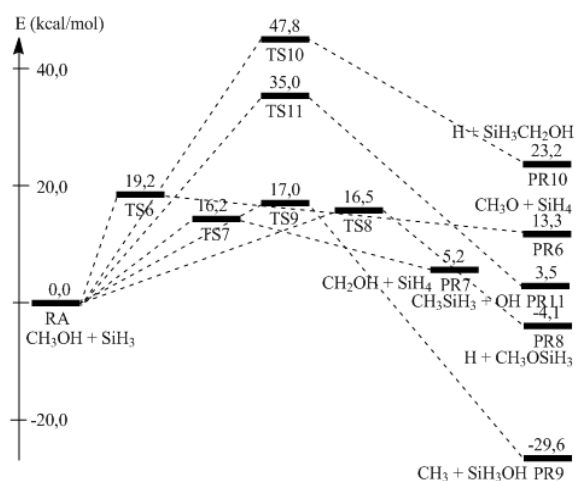
hợp với độ dài 1.2479 và 1.4011 Å bởi Dombrowsky và cộng sự [8] và 1.207 và 1.301 Å bởi Thọ và Sáng [9]. Năng lượng tương quan của TS1, TS2 và các sản phẩm PR1, PR2 của chúng tôi gần với các giá trị tương ứng trong tài liệu tham khảo (hình 2). Điều đáng chú ý là phương pháp tính của chúng tôi có độ tin cậy cao hơn G2 và CCSD(T)//B3LYP/6-311++G(3df,2p).



**Hình 1.** Cấu trúc hình học các trạng thái chuyển tiếp trong phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{XH}_3$  (X = C, Si) được tối ưu ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ. (Dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy trong phần thập phân. Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ (°)).



**Hình 2.** Bề mặt thế năng phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{CH}_3$  được tính ở mức CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ. <sup>a,b</sup> Từ các tài liệu tham khảo.[8,9]



**Hình 3.** Bề mặt thế năng phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{SiH}_3$  được tính ở mức CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Các đường phản ứng tạo thành PR3 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}^\bullet$ ), PR4 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}^\bullet$ ) và PR5 ( $\text{C}_2\text{H}_6 + \bullet\text{OH}$ ): Khi gốc  $\bullet\text{CH}_3$  thay thế nguyên tử H trong nhóm OH của  $\text{CH}_3\text{OH}$  tạo thành sản phẩm PR3 (21,6 kcal/mol) theo hướng trạng thái chuyển tiếp TS3 (46,8 kcal/mol). Cấu trúc và năng lượng của TS3 mà chúng tôi tính được phù hợp với kết quả trong tài liệu tham khảo.<sup>9</sup> Ngoài ra, khi gốc  $\bullet\text{CH}_3$  thay thế nguyên tử H trong nhóm  $\text{CH}_3$  và thay thế nhóm OH của  $\text{CH}_3\text{OH}$  tạo thành sản phẩm PR4 (9,7 kcal/mol) và PR5 (1,6 kcal/mol) theo hướng các trạng thái chuyển tiếp TS4 (52,4 kcal/mol) và TS5 (42,6 kcal/mol), tương ứng. Tuy nhiên, cả ba sản phẩm này đều có hàng rào năng lượng cao so với các sản phẩm PR1 và PR2 ở trên nên các đường phản ứng tạo thành PR3 – PR5 khó có khả năng xảy ra.

*PES của phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{SiH}_3$*

Cấu trúc hình học của các cấu tử và PES được

trình bày ở hình 1 và 3, tương ứng. Nguyên tử Si trong gốc tự do  $\bullet\text{SiH}_3$  có một e độc thân có thể tách các nguyên tử H trong nhóm OH và  $\text{CH}_3$ ; hoặc thay thế các nguyên tử H này hay thay thế nhóm OH hoặc  $\text{CH}_3$  của phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$  tạo thành 6 sản phẩm PR6 – PR11.

*Phản ứng tách H tạo thành các sản phẩm PR6 ( $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{SiH}_4$ ) và PR7 ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{SiH}_4$ ):* Khi gốc  $\bullet\text{SiH}_3$  tấn công vào H trong nhóm OH tạo thành sản phẩm PR6 (13,3 kcal/mol) theo hướng trạng thái chuyển tiếp TS6 có năng lượng tương quan 19,2 kcal/mol. TS6 có tần số ảo duy nhất  $681,3i \text{ cm}^{-1}$  ứng với sự di chuyển của nguyên tử H từ nhóm OH sang nhóm SiH<sub>3</sub>. Độ dài liên kết giữa nguyên tử H này với O và Si (O-H và Si-H) trong TS6 lần lượt là 1,441 và 1,580 Å phù hợp với quá trình đứt gãy liên kết O-H và hình thành liên kết Si-H. Độ dài H-O này lớn hơn một chút so với độ dài của liên kết H-O (1,206 Å) và kết H-C (1,303 Å) trong trạng thái chuyển tiếp  $\text{CH}_3\text{-O...H...CH}_3$  (TS1) khi  $\text{CH}_3\text{OH}$  phản ứng với gốc  $\text{CH}_3$ . Kết quả này là hợp lý vì nguyên tử Si ở chu kì 3 có bán kính nguyên tử lớn hơn nguyên tử C nên các độ dài trong trạng thái chuyển tiếp gây ra bởi gốc tự do SiH<sub>3</sub> cũng lớn hơn gốc tự do  $\text{CH}_3$ . Các liên kết khác không bị ảnh hưởng trực tiếp bởi bán kính của Si trong nhóm SiH<sub>3</sub> nên các độ dài và góc liên kết này trong TS6 phù hợp tốt với các giá trị trong trạng thái chuyển tiếp  $\text{CH}_3\text{-O...H...CH}_3$ . Ví dụ, các độ dài C-O, H-C và góc  $\angle\text{OCH}$  trong nhóm  $\text{CH}_3\text{O}$  ở hai trạng thái chuyển tiếp lần lượt là 1,395 và 1,401 Å (C-O); 1,095 và 1,097 Å (H-C); 113,1 và 113,0° ( $\angle\text{OCH}$ ). Năng lượng tương quan của TS6 (19,2 kcal/mol) cao hơn năng lượng tương quan của TS1 ( $\text{CH}_3\text{-O...H...CH}_3$ , 13,6 kcal/mol) cho thấy gốc tự do  $\bullet\text{SiH}_3$  phản ứng với  $\text{CH}_3\text{OH}$  khó khăn hơn gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$ . Giá trị  $S^2$  tính được đối với TS1 bằng phương pháp CCSD(T) là 0,776 cho thấy độ nhiễu spin là không đáng kể; do đó, năng lượng tính được đáng tin cậy. Ngoài ra, kết quả tính IRC cũng cho thấy TS6 phù hợp vì nó nối giữa chất đầu và sản phẩm PR6. Khi gốc  $\bullet\text{SiH}_3$  tấn công vào H trong nhóm  $\text{CH}_3$  tạo thành PR7 ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{SiH}_4$ : 3,4 kcal/mol) qua trạng thái chuyển tiếp TS7 có năng lượng tương quan 16,2 kcal/mol. Năng lượng của TS7 cao hơn TS2 (12,8 kcal/mol) của phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{CH}_3$ ; điều này cũng cho thấy khả năng tách H ở nhóm  $\text{CH}_3$  của gốc tự do  $\bullet\text{SiH}_3$  kém hơn gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$ . Kết quả tần số ảo duy nhất,  $S^2 = 0,785$  và kết quả IRC đều cho thấy sự kết nối và năng lượng TS7 ở trên là phù hợp.

*Phản ứng thế tạo thành các sản phẩm PR8 ( $\text{H}^\bullet + \text{CH}_3\text{OSiH}_3$ ), PR9 ( $\bullet\text{CH}_3 + \text{SiH}_3\text{OH}$ ), PR10 ( $\text{H}^\bullet + \text{SiH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) và PR11 ( $\text{CH}_3\text{SiH}_3 + \bullet\text{OH}$ ):* Khi gốc tự do  $\bullet\text{SiH}_3$  thay thế nguyên tử H trong nhóm OH, hoặc nhóm  $\text{CH}_3$  của phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$  qua các trạng thái chuyển tiếp TS8 (16,5 kcal/mol) và TS9 (17,0

kcal/mol) tạo thành các sản phẩm PR8 ( $H^{\bullet} + CH_3OSiH_3$ : -4,1 kcal/mol) và PR9 ( $\bullet CH_3 + SiH_3OH$ : -29,6 kcal/mol), tương ứng. Độ dài liên kết O-H và C-O kéo dài từ 0,961 và 1,423 Å trong  $CH_3OH$  thành 1,161 Å trong TS8 và 1,660 Å trong TS9 ứng với sự đứt gãy của các liên kết O-H và C-O, tương ứng. Giá trị  $S^2$  của TS8 và TS9 lần lượt là 0,754 và 0,773 cho thấy độ nhiễu spin là không đáng kể. Điều đáng chú ý là đối với phản ứng của gốc tự do  $SiH_3$ , hai phản ứng thể nguyên tử H ở OH và thể nhóm  $CH_3$  đều có hàng rào năng lượng khá thấp, tương đương với hai phản ứng tách H đã phân tích ở trên (TS6: 19,2; TS7: 16,2 kcal/mol). Do đó, đối với  $CH_3OH + \bullet SiH_3$ , cả hai phản ứng tách H (qua TS6 và TS7) và hai phản ứng thể (qua TS8 và TS9) đều đóng góp vào sản phẩm chung của phản ứng. Ngoài ra, gốc tự do  $\bullet SiH_3$  có thể thay thế nguyên tử H trong nhóm  $CH_3$  hoặc thay thế nhóm OH của phân tử  $CH_3OH$  qua các trạng thái chuyển tiếp TS10 (47,8 kcal/mol) và TS11 (35,0 kcal/mol) tạo thành các sản phẩm PR10 ( $H^{\bullet} +$

$SiH_3CH_2OH$ : 23,2 kcal/mol) và PR11 ( $CH_3SiH_3 + \bullet OH$ : 3,5 kcal/mol). Tuy nhiên, hàng rào năng lượng của hai đường phản ứng này (35 - 47,8 kcal/mol) khá cao so với hàng rào của bốn đường phản ứng ở trên (16,2 - 19,0 kcal/mol), nên hai phản ứng thể tạo thành PR10 và PR11 khó có khả năng đóng góp vào sản phẩm chung của phản ứng.

*Entanpi của phản ứng  $CH_3OH + \bullet XH_3$  ( $X = C, Si$ )*

Từ các thông số nhiệt động và năng lượng phân tử ở trên sẽ xác định được các giá trị  $\Delta H^{\circ}_{298pu}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{298pu}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298pu}$  đối với mỗi đường phản ứng. Trong đó,  $\Delta H^{\circ}_{298pu}$  được tính bằng tổng entanpi của sản phẩm trừ đi tổng entanpi của chất đầu ở điều kiện tiêu chuẩn. Tương tự với biến thiên entropi và biến thiên thể đẳng nhiệt đẳng áp. Biến thiên entanpi tính từ thực nghiệm ( $\Delta H^{\circ}_{298,tn}$ ) dựa vào nhiệt hình thành ở điều kiện tiêu chuẩn của các cấu tử tương ứng trong các tài liệu tham khảo có sẵn.[11-18] Kết quả được trình bày ở bảng 2.

**Bảng 2.**  $\Delta S^{\circ}_{298pu}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{298pu}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{298pu}$  của các đường phản ứng theo CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ và  $\Delta H^{\circ}_{298,tn}$  (\*) tính từ thực nghiệm.

Phản ứng	Ký hiệu sản phẩm	$\Delta S^{\circ}_{298pu}$	$\Delta G^{\circ}_{298pu}$	$\Delta H^{\circ}_{298pu}$	$\Delta H^{\circ}_{298,tn}$ (*)
		(cal/mol.K)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
$CH_3OH + \bullet CH_3 \rightarrow CH_3O^{\bullet} + CH_4$	PR1	-5,9	1,4	-0,3	-0,8
$\bullet CH_2OH + CH_4$	PR2	-5,0	-6,7	-8,2	-9,1
$H^{\bullet} + CH_3OCH_3$	PR3	-14,9	25,7	21,3	21,1
$H^{\bullet} + C_2H_5OH$	PR4	-14,9	13,8	9,3	9,0
$C_2H_6 + \bullet OH$	PR5	-6,4	3,1	1,2	1,9
$CH_3OH + \bullet SiH_3 \rightarrow CH_3O^{\bullet} + SiH_4$	PR6	-3,3	10,7	13,1	13,6
$\bullet CH_2OH + SiH_4$	PR7	-2,4	4,2	5,3	5,3
$H^{\bullet} + CH_3OSiH_3$	PR8	-10,0	2,9	-3,8	---
$\bullet CH_3 + SiH_3OH$	PR9	3,0	-29,2	-29,3	---
$H^{\bullet} + SiH_3CH_2OH$	PR10	-11,3	26,8	24,1	---
$CH_3SiH_3 + \bullet OH$	PR11	-3,1	6,1	3,6	---

Bảng thông số nhiệt động cho thấy biến thiên entanpi của phản ứng tính toán phù hợp tốt với các giá trị tính từ thực nghiệm. Ví dụ, đối với PR7, giá trị tính toán và thực nghiệm đều là 5,3 kcal/mol; đối với PR4, giá trị tính toán và thực nghiệm tương ứng là 9,3 và 9,0 kcal/mol. Đối với các đường phản ứng khác, sự sai lệch giữa giá trị tính toán và thực nghiệm chỉ nằm trong khoảng 0,9 kcal/mol. Điều này cho thấy các giá trị năng lượng của chúng tôi tính ở mức CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ có độ tin cậy cao.

Đối với phản ứng  $CH_3OH + \bullet CH_3$ : Bỏ qua ba đường phản ứng tạo thành PR3 - PR5 do hàng rào năng lượng cao như đã phân tích. Hai đường phản ứng tạo thành PR1 và PR2 đều có  $\Delta G^{\circ}_{298pu} \approx 0$

kcal/mol với các giá trị tương ứng là 1,4 và -6,7 kcal/mol. Do đó, hai đường phản ứng này đều có khả năng xảy ra về phương diện nhiệt động. Như vậy, kết hợp PES với thông số nhiệt động có thể dự đoán thứ tự ưu tiên của các đường phản ứng như sau: PR1, PR2 >> PR3, PR4, PR5.

Đối với phản ứng  $CH_3OH + \bullet SiH_3$ : Bỏ qua hai đường phản ứng tạo thành PR10 và PR11 do hàng rào năng lượng cao như đã phân tích. Đường phản ứng tạo thành PR9 có  $\Delta G^{\circ}_{298pu} = -29,2 \ll 0$  (kcal/mol): thuận lợi về phương diện nhiệt động. Hai đường phản ứng tạo thành PR7 và PR8 đều có  $\Delta G^{\circ}_{298pu} \approx 0$  kcal/mol: đều có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động. Đường phản ứng tạo thành PR6  $\Delta G^{\circ}_{298pu} = 10,7$

(kcal/mol): không thuận lợi về nhiệt động so với 3 đường phản ứng trên. Hơn nữa, đường phản ứng này có hàng rào năng lượng cao hơn như đã phân tích. Vậy, dựa vào PES và thông số nhiệt động có thể dự đoán thứ tự ưu tiên của các đường phản ứng như sau: PR7, PR8, PR9 > PR6 >> PR10, PR11.

#### 4. Kết luận

Đã thiết lập được bề mặt thế năng, giải thích cơ chế phản ứng giữa CH<sub>3</sub>OH với các gốc tự do •XH<sub>3</sub> (X = C, Si) ở mức CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Từ các PES và các thông số nhiệt động tính được cho phép dự đoán: đối với phản ứng CH<sub>3</sub>OH + •CH<sub>3</sub>: phản ứng tách H tạo thành CH<sub>3</sub>O• + CH<sub>4</sub> và •CH<sub>2</sub>OH + CH<sub>4</sub> chiếm ưu thế; có thể bỏ qua các phản ứng thế. Đối với phản ứng CH<sub>3</sub>OH + •SiH<sub>3</sub>: các phản ứng chiếm ưu thế nhất là phản ứng tách H ở nhóm CH<sub>3</sub> tạo thành •CH<sub>2</sub>OH + SiH<sub>4</sub> và các phản ứng thế H ở nhóm OH và thế nhóm CH<sub>3</sub> của phân tử CH<sub>3</sub>OH tạo thành các sản phẩm H• + CH<sub>3</sub>OSiH<sub>3</sub> và •CH<sub>3</sub> + SiH<sub>3</sub>OH, tương ứng. Các thông số cấu trúc phân tử và nhiệt phản ứng tính được trong nghiên cứu này phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm.

#### Tài liệu tham khảo

- [1]. E. Marshall, Gasoline: the unclean fuel? *Science*, 246 (1989), 199–201.
- [2]. L. A. Morton, N. R. Hunter, H. D. Gesser, Methanol, a fuel for today and tomorrow. *Chem. Ind.*, 16 (1990), 457-562.
- [3]. C. Anastasi, and D. U. Hancock, Reaction of CH<sub>3</sub> radicals with methanol in the range 525 <T/K < 603. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (1990), 2553-2555.
- [4]. T. W. Shannon, and A. G. Harrison, The reaction of methyl radicals with methyl alcohol. *Can. J. Chem.*, 41 (1963), 2455-2461.
- [5]. I. M. Alecu, and D. G. Truhlar, Computational Study of the Reactions of Methanol with the Hydroperoxyl and Methyl Radicals. 2. Accurate Thermal Rate Constants. *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011), 14599-14611.
- [6]. S. L. Peukert, and J. V. Michael, High-Temperature Shock Tube and Modeling Studies on the Reactions of Methanol with D-Atoms and CH<sub>3</sub>-Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 117 (2013), 10186-10195.
- [7]. C. Dombrowsky, and H. G. Wagner, An investigation of the reaction between CH<sub>3</sub> radicals and methanol at high temperatures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93 (1989), 633-637.
- [8]. J. T. Jodkowski, M. T. Rayez, J. C. Rayez, T. Bérces and S. Dóbe, Theoretical Study of the Kinetics of the Hydrogen Abstraction from Methanol. 3. Reaction of Methanol with Hydrogen Atom, Methyl, and Hydroxyl Radicals. *J. Phys. Chem. A*, 103 (1990), 3750-3765.
- [9]. N. H. Thọ, N. X. Sáng, Động học phản ứng của gốc metyl với metanol, *Tap chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, 34 (2018) 111-117.
- [10]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [11]. E. E. Baroody, G. A. Carpenter, Heats of formation of propellant compounds (U), Rpt. Naval Ordnance Systems Command Task No. 331-003/067-1/UR2402-001 for Naval Ordnance Station, Indian Head, MD, 1972, 1-9.
- [12]. H. B. Schlegel, Heats of Formation of Fluorine-Substituted Sillylenes, Silyl Radicals, and Silanes, *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 6254-6258.
- [13]. W. Tsang, Heats of Formation of Organic Free Radicals by Kinetic Methods in Energetics of Organic Free Radicals, Blackie Academic and Professional, London, 1996, 22-58.
- [14]. 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. Bérces, IUPAC Critical Evaluation of Thermochemical Properties of Selected Radicals. Part I, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34 (2005), 573.
- [15]. L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C. B. Alcock, Thermodynamic Properties of Individual Substances, Fourth Edition, Hemisphere Pub. Co., New York, 1989.
- [16]. J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere, New York, 1989.
- [17]. 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.
- [18]. B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, N. K. Srinivasan, M. C. Su, J. W. Sutherland, J. V. Michael, Active Thermochemical Tables: Accurate Enthalpy of Formation of Hydroperoxyl Radical, HO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006), 6592-6601.
- [19]. P. Venkateswarlu, W. Gordy, Methyl Alcohol II. Molecular Structure, *J. Chem. Phys.* 23 (1955), 1200.
- [20]. G. Herzberg, Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, Van Nostrand, New York, 1966.
- [21]. C. Yamada, E. Hirota, Detection of the Silyl Radical SiH<sub>3</sub> by Infrared Diode-Laser Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), 923.