

## Nghiên cứu phản ứng pha khí giữa isopropanol với gốc sulfanyl dưới sự tiếp cận cơ học lượng tử

Quantum Mechanical Approach to Gas Phase Reaction of Isopropanol with Sulfanyl Radical

Nguyễn Trọng Nghĩa<sup>1\*</sup>, Hồ Hữu Mạnh<sup>1</sup>, Đỗ Thị Liên<sup>1</sup>,  
Nguyễn Ngọc Tuệ<sup>1</sup>, Đàm Xuân Thắng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Khoa Công nghệ Hoá, Đại học Công nghiệp Hà Nội, Việt Nam

\*Email: nghia.nguyentrong@hust.edu.vn

### Tóm tắt

*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (IPA) là một phụ gia nhiên liệu tiềm năng. Cơ chế của phản ứng giữa iso-propanol với gốc tự do sulfanyl đã được nghiên cứu ở mức CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(3df,2p). Mười đường phản ứng tạo thành các sản phẩm PR1-PR10 bao gồm ba đường phản ứng tách hydro và bảy đường phản ứng thế đã được xem xét. Trên cơ sở bề mặt thế năng và thông số phân tử xác định được, hằng số tốc độ và tỉ số phân nhánh của từng đường phản ứng đã được tính toán ở khoảng nhiệt độ 298 K đến 2000 K theo lý thuyết trạng thái chuyển tiếp có tính đến hiệu ứng đường hầm Eckart. Kết quả tính toán động học cho thấy ở 298 K sản phẩm của phản ứng chủ yếu là PR2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH + H<sub>2</sub>S) (~100%). Tuy nhiên, ở 2000K, tỉ lệ sản phẩm PR2 chiếm chỉ còn 77,8% tổng sản phẩm, trong khi đó, PR3 (CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>2</sub>)OH + H<sub>2</sub>S) và PR1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO + H<sub>2</sub>S) lần lượt chiếm 16,7% và 5,5% tổng sản phẩm.

Từ khóa: Tính toán lượng tử, phụ gia nhiên liệu, gốc tự do sulfanyl, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH.

### Abstract

*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (IPA) is one of the potential fuel additives. The reaction mechanism of isopropanol with sulfanyl radical was investigated at the CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(3df,2p) level of theory. Ten possible reaction pathways giving PR1-PR10 including three H-abstraction reactions and seven substitution reactions were considered. Based on the determined potential energy surface and molecular parameters, the rate constants and branching ratios of each reaction pathway were calculated at the temperature range of 298 K - 2000 K by using the transition state theory considering the Eckart tunnel effect. The kinetics results showed that at 298 K, the reaction products were mainly PR2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH + H<sub>2</sub>S) (~ 100%). However, at 2000K, the contribution of PR2 decreased to 77.8% of the total product, while, PR3 (CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>2</sub>)OH + H<sub>2</sub>S) and PR1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO + H<sub>2</sub>S) accounted for 16.7% and 5.5% of the total product, respectively.

Keywords: Quantum calculation, fuel additives, sulfanyl radical, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH.

### 1. Mở đầu

Ngày nay, vấn đề biến đổi khí hậu, an ninh năng lượng và do đó việc sử dụng nhiên liệu sinh học đang nhận được sự quan tâm lớn. Trong số các nhiên liệu sinh học đang được xem xét có các alcohol (như *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, ...) dung để pha vào xăng. Ngoài ra, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (isopropanol) còn là một phụ gia nhiên liệu tiềm năng đối với các động cơ đốt trong và động cơ diesel. Do đó, phản ứng của isopropanol trong hệ cháy đã và đang được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu [1-11]. Phản ứng nhiệt phân isopropanol đã được nghiên cứu bởi các nhóm tác giả Barnard [1], Gonzalez và cộng sự [2] và Trenwith [3]. Các tác giả đã chỉ ra các sản phẩm chính, hằng số tốc độ phản ứng ở một số điều kiện nhiệt độ, áp suất khác nhau. Sau đó, Bui, Zhu và Lin [4] đã sử dụng phương pháp tính toán hóa học lượng tử G2M dựa trên phần mềm

Gaussian để xây dựng bề mặt thế năng và từ đó tính hằng số tốc độ phản ứng trong khoảng nhiệt độ rộng (500 - 2500 K) cho từng đường cụ thể và hằng số tốc độ tổng thể. Các kết quả tính toán phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm trước đó. Đồng thời cũng cho biết cơ chế phản ứng chi tiết và các hằng số tốc độ ở các điều kiện áp suất thấp và cao giới hạn. Phản ứng của *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH với một số nguyên tử, gốc tự do, phân tử trong pha khí liên quan đến hệ cháy của các nhiên liệu như gốc •OH, •CH<sub>3</sub>, X (F, Br, I), •NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ... [5-11]. Trong đó, các tác giả đã cho thấy phản ứng xảy ra chủ yếu liên quan đến các nguyên tử H trong phân tử isopropanol theo các hướng thế hoặc tách. Ví dụ, trong phản ứng của isopropanol với gốc tự do •CH<sub>3</sub> [6], sản phẩm tạo ra là CH<sub>4</sub> và các gốc tự do tương ứng theo cơ chế tách H còn khi phản ứng với N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, thu được HNO<sub>3</sub> theo phản ứng: N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + ROH → RONO + HNO<sub>3</sub>. Ngoài ra, hằng số tốc độ đối với

\* ISSN: 2734-9381

<https://doi.org/10.51316/jst.151.etsd.2021.31.3.7>

Received: December 14, 2019; accepted: April 8, 2021

các phản ứng cũng đã được xác định bằng phương pháp thực nghiệm hoặc/và phương pháp tính toán.

Gốc tự do sulfanyl (HS•) được hình thành từ sự phân hủy do nhiệt các hợp chất như etyl mercaptan [12]. Etlyl mercaptan là thành phần phụ của các sản phẩm dầu mỏ, hoặc nó có thể được thêm vào hỗn hợp nhiên liệu khí hoá lỏng. Tuy nhiên phản ứng giữa isopropanol với gốc tự do sulfanyl vẫn chưa được nghiên cứu. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về hệ phản ứng này, gồm: bề mặt thế năng, các thông số phân tử và hằng số tốc độ phản ứng.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Để nghiên cứu phản ứng giữa  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  với gốc tự do HS•, chúng tôi đã thực hiện tính toán Hoá học lượng tử trên cơ sở chương trình Gaussian 09 [13]. Các cấu trúc của hệ chất phản ứng  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  và HS• được tính toán tối ưu ở mức lý thuyết B3LYP/6-311+G(3df,2p) và tính toán năng lượng điểm đơn ở mức CCSD(T)/B3LYP/6-311+G(3df,2p) [13]. Các giá trị điểm yên ngựa trong bề mặt thế năng (PES) được xác định bằng cách phân tích ma trận Hessian. Ngoài ra, để xác định độ tin cậy của các kết quả tính toán, chúng tôi cũng đã so sánh với thực nghiệm các giá trị cấu trúc hình học của các cấu tử trong PES và nhiệt phản ứng của đường phản ứng có sẵn dữ kiện thực nghiệm.

Hằng số tốc độ phản ứng của mỗi đường phản ứng và tỉ số nhánh sản phẩm được tính với việc sử dụng phần mềm Multiwell [14] dựa trên các kết quả từ bề mặt thế năng và các tham số phân tử của các cấu tử đã được tính ở mức lý thuyết CCSD(T)/B3LYP/6-311+G(3df,2p). Trong đó, hằng số tốc độ của các đường phản ứng đã được tính toán theo lý thuyết trạng thái chuyển tiếp (TST) [15] có tính đến hiệu ứng đường hầm Eckart [16] trong khoảng nhiệt độ 298-2000K.

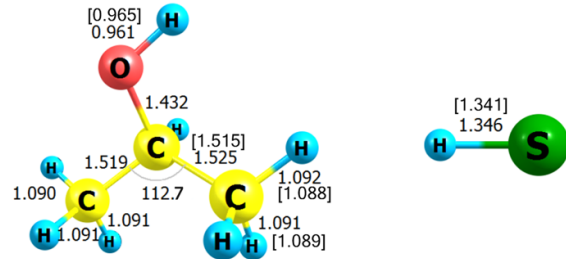
## 3. Kết quả và thảo luận

Cấu trúc của chất phản ứng ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  và HS•) được tối ưu ở mức B3LYP/6-311+G(3df,2p) và so sánh với các giá trị thực nghiệm có sẵn [17,18] (xem Hình 1). Đối với phân tử  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , độ dài liên kết O-H tính ở mức B3LYP/6-311+G(3df,2p) là 0,961Å, phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm là 0,965Å [17]. Kết quả tương tự đối với các liên kết C-O, C-C và C-H (Hình 1). Đối với gốc HS•, độ dài tính được của chúng tôi là 1,346Å, gần với giá trị thực nghiệm được báo cáo bởi Huber và cộng sự [18] là 1,341Å. Điều đó chứng tỏ phương pháp B3LYP và bộ hàm cơ sở mà chúng tôi đã thực hiện cho kết quả đáng tin cậy.

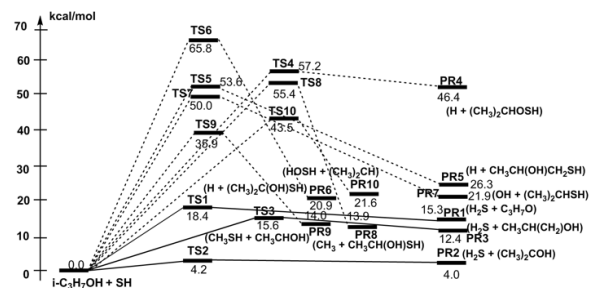
### 3.1. PES của phản ứng giữa isopropanol với gốc sulfanyl

Từ các kết quả tính toán, chúng tôi thiết lập được bề mặt thế năng của phản ứng (Hình 2). Các

thông số hình học của các trạng thái chuyển tiếp tương ứng được trình bày ở Hình 3. Trong đó, RA kí hiệu chất phản ứng, TSi ( $i = 1,2,3,\dots$ ) kí hiệu các trạng thái chuyển tiếp và PRi ( $i = 1,2,3,\dots$ ) kí hiệu các sản phẩm tương ứng từ TSi.



Hình 1. So sánh cấu trúc của các chất phản ứng ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  và HS•) tính toán và thực nghiệm (giá trị trong ngoặc vuông) từ tài liệu tham khảo [17,18].



Hình 2. Bề mặt thế năng phản ứng  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  và HS• được tính ở mức CCSD(T)/6-311+G(3df,2p).

Bề mặt thế năng ở Hình 2 cho thấy trong quá trình phản ứng, gốc tự do HS• có thể tách H ở các liên kết O-H; C-H (nhóm CH), C-H (nhóm CH<sub>3</sub>) trong phân tử  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  tạo ra các sản phẩm như PR1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO + H<sub>2</sub>S), PR2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH + H<sub>2</sub>S) và PR3 (CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>2</sub>)OH + H<sub>2</sub>S). Ngoài ra, HS• có thể thay thế nguyên tử H hoặc các nhóm nguyên tử như OH, CH<sub>3</sub>, ... trong phân tử  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  tạo thành các sản phẩm PR4 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOSH + H), PR5 (HOCHCO + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), PR6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCO + OH), PR7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHSH + OH), PR8 (CH<sub>3</sub>CH(OH)SH + CH<sub>3</sub>), PR9 (CH<sub>3</sub>CHOH + CH<sub>3</sub>SH) và PR10 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH + HOSH). Trong đó, các đường phản ứng tạo thành PR1 - PR3 có hàng rào năng lượng thấp hơn so với các đường phản ứng tạo thành PR4 - PR10.

### 3.2. Đường phản ứng tạo thành PR1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO + H<sub>2</sub>S), PR2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH + H<sub>2</sub>S) và PR3 (CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>2</sub>)OH + H<sub>2</sub>S):

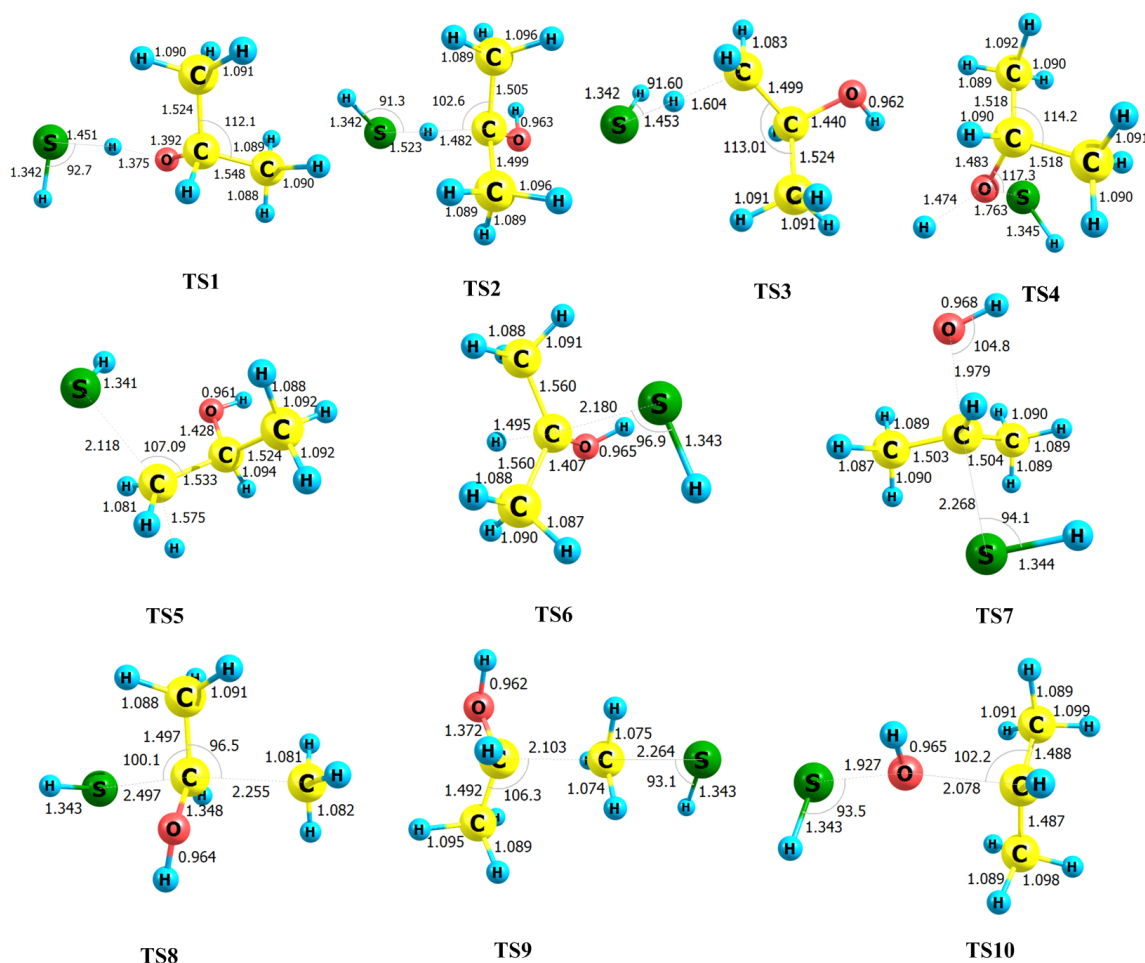
Sản phẩm PR1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO + H<sub>2</sub>S) được hình thành khi gốc sulfanyl tấn công tách nguyên tử H trong nhóm OH của isopropanol thông qua trạng thái chuyển tiếp TS1 có năng lượng tương quan là 18,4 kcal/mol so với chất phản ứng. Về cấu trúc hình học, TS1, kết quả độ dài liên kết O...H tính toán được là 1,375Å, lớn hơn so với độ dài liên kết O-H trong phân tử  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (0,961Å) cho thấy sự đứt gãy liên kết giữa hai nguyên tử O và H của phân tử

$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  đang xảy ra. Đồng thời, điện tích nguyên tử S của gốc tự do  $\text{HS}\cdot$  là  $-0,047$  dương hơn nhiều so với điện tích nguyên tử này ở TS1 là  $-0,427$  cho thấy mật độ electron dịch chuyển từ nhóm nguyên tử OH sang nhóm SH. Độ dài liên kết O...H bị đứt gãy ( $1,375\text{\AA}$ ) và liên kết S...H mới hình thành ( $1,451\text{\AA}$ ) phù hợp với các kết quả tương ứng trong các nghiên cứu trước đó của chúng tôi giữa methanol với gốc sulfanyl [21] ( $1,391\text{\AA}$  và  $1,447\text{\AA}$ ) cũng như trong nghiên cứu của Thọ [22] ( $1,209\text{\AA}$  và  $1,302\text{\AA}$ ) trong phản ứng giữa gốc isopropyl với gốc methyl.

Sản phẩm PR2 ( $(\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{H}_2\text{S}$ ) được hình thành khi gốc sulfanyl tách nguyên tử H ở nhóm CH chứa nhóm OH của isopropanol thông qua TS2. Đối với trạng thái chuyển tiếp TS2 có giá trị năng lượng tương quan chỉ là  $4,2\text{ kcal/mol}$  cho thấy đây là một hướng phản ứng ưu tiên, nhất là khi ở nhiệt độ không quá cao (kết quả chi tiết được trình bày ở nội dung sau). Về cấu trúc hình học, độ dài liên kết C...H chuẩn bị đứt có độ dài là  $1,482\text{\AA}$  (lớn hơn so với liên kết C-H trong phân tử  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  là  $1,098\text{\AA}$ ) và liên kết HS...H mới tạo thành là  $1,532\text{\AA}$ , phù hợp với độ dài

liên kết tương ứng của nghiên cứu phản ứng giữa gốc methyl và isopropanol [22]. Đồng thời, ở đường phản ứng này cũng có sự giảm điện tích nguyên tử S ở trạng thái chuyển tiếp TS2 là  $-0,153$  so với gốc tự do  $\text{HS}\cdot$  ban đầu. Điều này cho thấy có sự dịch chuyển mật độ electron sang liên kết HS...H, phá vỡ liên kết C...H và tạo thành liên kết HS...H mới.

PR3 ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$ ) được hình thành khi gốc sulfanyl tách nguyên tử H trong các gốc  $\text{CH}_3$  đầu mạch của isopropanol thông qua trạng thái chuyển tiếp TS3. Về mật độ điện tích, tương tự TS1, TS2, ở TS3 mật độ electron dịch chuyển từ propanol sang gốc sulfanyl khiến điện tích của nguyên tử S giảm còn  $-0,137$  trong TS3. Liên kết HS...H mới tạo thành có độ dài liên kết là  $1,453\text{\AA}$  còn liên kết C...H chuẩn bị đứt có độ dài là  $1,604\text{\AA}$  với hàng rào năng lượng có giá trị là  $15,6\text{ kcal/mol}$ . Kết quả này cũng phù hợp tốt với nghiên cứu của chúng tôi đối với phản ứng của gốc sulfanyl với metanol [21], trong đó độ dài các liên kết tương ứng lần lượt là  $1,494\text{\AA}$  và  $1,536\text{\AA}$ .



Hình 3. Cấu trúc hình học của các trạng thái chuyển tiếp trong phản ứng tối ưu ở mức B3LYP/6-311+G(3df,2p). Độ dài liên kết đơn vị Angstrom (Å), góc liên kết đơn vị độ (°).

Bảng 1. Các thông số nhiệt động của phản ứng tính theo CCSD(T)/6-311++G(3df,2p)

	$\Delta H^0_{0K}$ (kcal/mol)	$\Delta H^0_{298K}$ (kcal/mol)	$\Delta G^0_{298K}$ (kcal/mol)	$\Delta S^0_{298K}$ (kcal/mol)
PR1 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO + H <sub>2</sub> S)	15,3	15,4	14,0	4,9
PR2 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH + H <sub>2</sub> S)	4,0	4,4	2,3	6,9
PR3 (CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>2</sub> )OH + H <sub>2</sub> S)	12,4	13,0	10,7	7,6
PR4 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOSH + H)	43,3	43,6	46,3	-8,9
PR5 (CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> SH + H)	26,3	26,6	29,3	-9,1
PR6 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)SH + H)	20,9	21,3	24,4	-10,4
PR7 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHSH + OH)	21,9	22,2	22,1	0,4
PR8 (CH <sub>3</sub> CH(OH)SH + CH <sub>3</sub> )	13,9	11,9	12,6	5,9
PR9 (CH <sub>3</sub> CHOH + CH <sub>3</sub> SH)	14,0 (13,2)*	14,1 (13,1)**	11,3	9,5
PR10 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH + HOSH)	21,6	28,2	24,7	11,6

\*Tính từ giá trị thực nghiệm tại 0K của i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH: -248,60 kJ.mol<sup>-1</sup> [23]; SH: 139,33 kJ.mol<sup>-1</sup> [24]; CH<sub>3</sub>SH: -11,88 ± 0,59 kJ.mol<sup>-1</sup> [25]; CH<sub>3</sub>CHOH: -42,16 ± 0,61 kJ.mol<sup>-1</sup> [26].

\*\*Tính từ giá trị thực nghiệm tại 298K của i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH: -272,70 kJ.mol<sup>-1</sup> [23]; SH: 139,33 kJ.mol<sup>-1</sup> [24]; CH<sub>3</sub>SH: -22,84 ± 0,59 kJ.mol<sup>-1</sup> [25]; CH<sub>3</sub>CHOH: -55,59 ± 0,61 kJ.mol<sup>-1</sup> [26].

**3.3. Đường phản ứng tạo thành PR4 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOSH + H), PR5 (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>SH + H), PR6 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH)SH + H), PR7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHSH + OH), PR8 (CH<sub>3</sub>CH(OH)SH + CH<sub>3</sub>), PR9 (CH<sub>3</sub>CHOH + CH<sub>3</sub>SH) và PR10 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH + HOSH):**

Góc HS có thể tấn công thay thế các nhóm nguyên tử H, OH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHOH và (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH của phân tử isopropanol tạo thành các cặp sản phẩm này thông qua các trạng thái chuyển tiếp tương ứng từ TS4 đến TS10 (Hình 2 và 3). Ví dụ, cặp sản phẩm PR7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHSH + OH) được hình thành từ các chất phản ứng ban đầu thông qua trạng thái chuyển tiếp TS7. Trong đó, gốc sunfanyl thay thế nhóm nguyên tử OH trong phân tử isopropanol, mật độ electron dịch chuyển từ liên kết C...O sang liên kết C...S. Đồng thời với liên kết C...O bị kéo dài với độ dài là 1,979Å; liên kết C...SH mới tạo thành có độ dài là 2,268Å. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đó trong hệ phản ứng giữa gốc methyl và isopropanol [22] với kết quả tương ứng lần lượt là 2,034Å và 2,241Å.

Tuy nhiên, kết quả trên Hình 2 cho thấy các đường phản ứng tạo thành các sản phẩm từ PR4 đến PR10 đều có hàng rào năng lượng lớn với giá trị thấp nhất trong các đường phản ứng trên là TS9 cao tới 35,9 kcal/mol so với chất phản ứng. Như vậy, dựa vào kết quả tính toán Hóa học lượng tử trên, có thể khẳng định các phản ứng tách H tạo thành PR1 - PR3 chiếm ưu thế trong hệ i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH + HS•. Nghiên cứu của chúng tôi cũng phù hợp với nghiên cứu trước đó trong hệ phản ứng giữa gốc •CH<sub>3</sub> và i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH [22].

**3.4. Thông số nhiệt động của phản ứng**

Chúng tôi đã tính toán các giá trị các thông số nhiệt động phản ứng, gồm  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  và  $\Delta G$  của tất cả

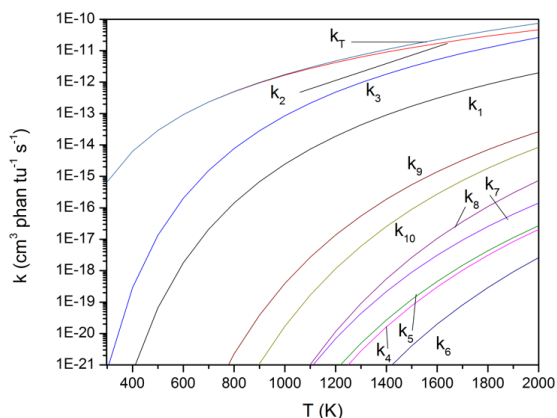
các đường phản ứng ở trên theo phương pháp CCSD(T)/6-311+G(3df,2p); kết quả được trình bày trong Bảng 1. Để xác định độ tin cậy của các giá trị năng lượng đã tính được, chúng tôi so sánh các kết quả này với các giá trị từ thực nghiệm có sẵn [24-26]. Trong đó, chỉ đường phản ứng tạo thành PR9 có giá trị thực nghiệm là 13,2 và 13,1 kcal/mol ở 0 K và 298 K, tương ứng. Các giá trị tính toán ~14 kcal/mol chỉ chênh lệch với thực nghiệm trong khoảng 1,0 kcal/mol. Điều này cho thấy phương pháp tính của chúng tôi có độ tin cậy cao.

Từ kết quả ở Bảng 2, có thể thấy rằng giá trị  $\Delta S^0_{298K}$  của ba đường phản ứng có hàng rào năng lượng thấp nhất là PR1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO + H<sub>2</sub>S), PR2 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH + H<sub>2</sub>S) và PR3 (CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>2</sub>)OH + H<sub>2</sub>S) đều dương cho thấy các đường phản ứng này đều thuận lợi hơn về mặt nhiệt động khi xảy ra ở nhiệt độ cao.

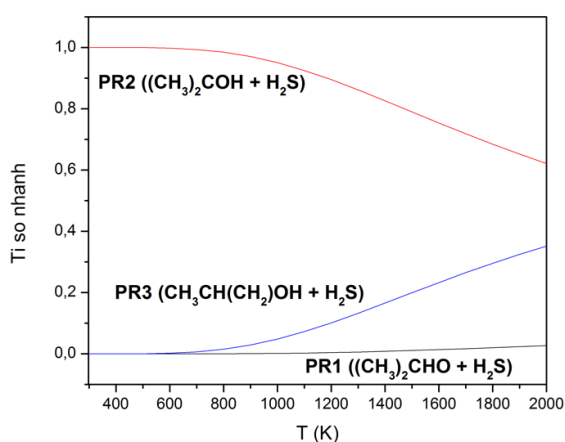
**3.5. Hằng số tốc độ phản ứng**

Các hằng số tốc độ của tất cả các đường phản ứng ở trên cũng như phản ứng tổng cộng được tính trong khoảng nhiệt độ rộng, từ 298 K đến 2000 K theo lý thuyết TST kết hợp với hiệu ứng đường hầm Eckart [15,16]. Từ đó tỉ số nhánh đối với mỗi sản phẩm được tính trong cùng khoảng nhiệt độ trên để cho thấy sự đóng góp của chúng. Kết quả được trình bày trong các Hình 4 và 5, tương ứng.

Kết quả ở Hình 4 cho thấy tất cả các hằng số tốc độ đều có tỉ lệ thuận với nhiệt độ. Điều này là hợp lý vì khi nhiệt độ tăng, các chất phản ứng có năng lượng cao hơn sẽ vượt qua hàng rào thế năng dễ dàng hơn. Ví dụ, hằng số tốc độ phản ứng tổng cộng là 4,26×10<sup>-13</sup>cm<sup>3</sup>molecule<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> ở 298 K tăng lên 1,57×10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> ở 2000 K.



Hình 4. Hằng số tốc độ của phản ứng.



Hình 5. Tỉ số nhánh sản phẩm.

Trong toàn bộ khoảng nhiệt độ nghiên cứu, phản ứng tách H chiếm ưu thế hoàn toàn so với phản ứng thế. Tỉ lệ đóng góp của các sản phẩm ứng với phản ứng thế đóng góp không đáng kể với tỉ số nhánh chưa tới 0,02 % trong toàn bộ khoảng nhiệt độ khảo sát và không được đưa vào Hình 5.

Trong số ba phản ứng tách H, phản ứng ở vị trí H nhóm CH chiếm ưu thế ở nhiệt độ thường do có hàng rào năng lượng thấp nhất như đã phân tích. Cụ thể ở 298 K, phản ứng qua trạng thái chuyển tiếp TS2 có hằng số tốc độ lớn nhất là  $4,26 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ , lớn hơn hằng số tốc độ của các hướng phản ứng qua TS3 ( $5,94 \times 10^{-22} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) và qua TS1 ( $3,58 \times 10^{-20} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) lần lượt là 6 bậc và 9 bậc. Do đó, tỉ số nhánh ở Hình 5 cho thấy sản phẩm của phản ứng ở 298K chủ yếu là PR2, chiếm gần như hoàn toàn với tỉ số nhánh  $\sim 1$  (100%). Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng, sự đóng góp của PR2 giảm xuống do sự cạnh tranh tăng lên từ PR1 và PR3. Cụ thể, ở 2000 K, tỉ lệ sản phẩm PR2 chiếm chỉ còn 77,8% tổng sản phẩm, trong khi đó, PR3 và PR1 lần lượt chiếm 16,7% và 5,5% tổng sản phẩm.

Như vậy, từ kết quả bề mặt thế năng và động học cho thấy thứ tự ưu tiên của các sản phẩm như

sau:  $\text{PR2} > \text{PR3} > \text{PR1} \gg \text{PR4, PR5, PR6, PR7, PR8, PR9, PR10}$ .

#### 4. Kết luận

Phản ứng giữa gốc tự do  $\text{HS}\cdot$  với  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  đã được nghiên cứu ở mức lý thuyết CCSD(T)//B3LYP/6-311+G(3df,2p). Từng đường phản ứng riêng lẻ và phản ứng tổng cộng, cũng như tỷ số nhánh cho mỗi đường phản ứng, đã được tính toán ở khoảng nhiệt độ từ 298K đến 2000K. Trong đó, các đường phản ứng tách H, tạo ra PR1 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{S}$ ), PR2 ( $(\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{H}_2\text{S}$ ), PR3 ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$ ) chiếm ưu thế; các phản ứng thế nên bỏ qua trong toàn bộ khoảng nhiệt độ này. Trong số ba đường phản ứng tách H, tỉ lệ đóng góp của sản phẩm PR2 giảm dần khi nhiệt độ tăng nhưng đây vẫn là đường phản ứng chính trong toàn khoảng nhiệt độ 298 - 2000 K. Trong khi đó, tỉ lệ đóng góp của sản phẩm PR3 tăng dần theo nhiệt độ từ khoảng 298 - 2000 K. Các thông số cấu trúc phân tử và nhiệt phản ứng ở 0 K và 298 K phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm có sẵn.

#### 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] J. A. Barnard, The pyrolysis of isopropanol, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 72-79 (1960). <https://doi.org/10.1039/tf9605600072>
- [2] M. G. Gonzalez, L. Lew, R. E. Cunningham, Determinacion de la cinetica de descomposicion termica de alcoholes e hidrocarburos mediante un reactor pulso, *Lab. Ensayo Mater. Invest. Tecnol. Prov. Buenos Aires Publ.*, 2, 103 - 123 (1971). <https://digital.cic.gba.gob.ar/handle/11746/585>
- [3] A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc.*, Thermal decomposition of isopropanol, *Faraday Trans.*, 71, 2405-2412 (1975). <https://doi.org/10.1039/f19757102405>
- [4] B. H. Bui, R. S. Zhu, and M. C. Lin, Thermal decomposition of iso-propanol: First-principles prediction of total and product-branching rate constants, *J. Chem. Phys.*, 117, 11188 - 11195 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1522718>
- [5] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, G. Bravo-Perez, M. E. Ruiz-Santoyo, Gas phase reactions of C1-C4 alcohols with the OH radical: A Quantum mechanical approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 4648-4662 (2002). <https://doi.org/10.1039/B205630E>
- [6] P. Gray, A. A. Herod, Methyl radical reactions with isopropanol and methanol, their ethers and their deuterated derivatives, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2723-2734 (1968). <https://doi.org/10.1039/tf9686402723>

- [7] A. Bierbach, I. Barnes, K. H. Becker, Rate constants of the Br-initiated gas-phase oxidation of a series of alcohols, furans and benzenes at  $300 \pm 2$  K, *Atmos. Environ.*, 33, 2981 - 2992 (1999).  
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00084-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00084-9)
- [8] T. Khatoun, J. Edelbuttel-Einhaus, K. Hoyer mann, H. Gg. Wagner, Rates and mechanisms of the reactions of ethanol and propanol with fluorine and chlorine atoms, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93, 626 - 632 (1989).  
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930521>
- [9] R. Walsh, S. W. Benson, Kinetics and mechanism of the gas phase reaction between iodine and isopropyl alcohol and the tertiary carbon-hydrogen bond strength in isopropyl alcohol, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, (1966).  
<https://doi.org/10.1021/ja00967a003>
- [10] D. Wojcik-Pastuszka, A. Gola, E. Ratajczak, Gas phase kinetics of the reaction system of  $2NO \leftrightarrow N_2O_4$  and simple alcohols between 293-358 K, *Polish J. Chem.*, 79, 1301-1313 (2005).
- [11] S. Langer, E. Ljungstrom, Rates of reaction between the nitrate radical and some aliphatic alcohols, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 405-410 (1995).  
<https://doi.org/10.1039/FT9959100405>
- [12] A. H. Sehon and B. deB. Darwent, The Thermal Decomposition of Mercaptans, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 19, 4806-4810 (1954).  
<https://doi.org/10.1021/ja01648a011>
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [14] J. R. Barker et al., MultiWell Programe Suite User Manual., University of Michigan, (2014).
- [15] C. Eckart, The penetration of a potential barrier by electrons, *Phys. Rev.* 35, pp. 1303-1309., (1930),  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.1303>.
- [16] H. Eyring, The activated complex in chemical reactions, *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 107, (1935)  
<https://doi.org/10.1063/1.1749604>.
- [17] E. López, J. M. Lucas, J. de Andrés, M. Albertí, J. M. Bofill, A. Aguilar, Dehydrohalogenation and Dehydration Reactions of  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  and  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  by Sodium Ions Studied by Guided Ion Beam Techniques and Quantum Chemical Methods, *J. Phys. Chem. A*, 120, 27, 4758-4769, (2016).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b11869>
- [18] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., (1979).  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2)
- [19] A. L. Ayub, J. M. Roscoe, The reactions of atomic oxygen with 1-propanol and 2-propanol, (1979).  
<https://doi.org/10.1139/v79-207>
- [20] N. Luo, D. C. Kombo, R. Osman, Theoretical studies of hydrogen abstraction from 2-Propanol by OH radical, *J. Phys. Chem. A*, 101, 5, 926-936, (1997).  
<https://doi.org/10.1021/jp962021e>
- [21] N. T. Nghĩa, N. H. Dương, N. N. Tuệ, N. T. M. Huệ, Vận dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ nghiên cứu cơ chế phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HS}$ , *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 37 (2019) 069-073.
- [22] N. H. Thọ, Nghiên cứu lý thuyết sự tạo thành Metan trong phản ứng của gốc Metyl với Propanol-2, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, Tập 34, Số 3, 1-3, (2018).
- [23] 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).
- [24] M. W. Jr. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1-1951 (1998).
- [25] NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
- [26] B. Ruscic, Active thermochemical tables: sequential bond dissociation enthalpies of methane, ethane, and methanol and the related thermochemistry, *J. Phys. Chem. A* 119, 7810-7837 (2015).  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01346>