

## NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ SỰ TẠO THÀNH SẢN PHẨM HIĐRÔ, ETYLEN VÀ ETYLEN OXIT TRONG PHẢN ỨNG CỦA GỐC METYLIDIN VỚI METANOL

Đến Tòa soạn 7-4-2010

NGUYỄN HỮU THỌ<sup>1</sup>, NGUYỄN THỊ MINH HUỆ<sup>2</sup>, DƯƠNG TUẤN QUANG<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoa Tự nhiên - Trường Cao đẳng Sư phạm Gia Lai

<sup>2</sup>Khoa Hóa học và Trung tâm Khoa học Tính toán Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

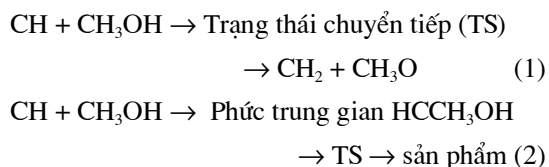
<sup>3</sup>Đại học Huế

### ABSTRACT

*The reaction mechanism of the methylidene radical (CH) with methanol (CH<sub>3</sub>OH) has been studied by the Density Functional Theory (DFT) using the BHandHLYP functional in conjunction with the aug-cc-pvdz and aug-cc-pvtz. The potential energy surfaces describing these processes were been constructed. The products of H<sub>2</sub>+CHCHOH, H<sub>2</sub>+COCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>+HCOCH<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>(cycle)+H have been found. The present work indicates that a transition state exists during the process forming C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Our results contribute to a more complete understanding about the reaction mechanism of the CH radical with CH<sub>3</sub>OH.*

### I - GIỚI THIỆU

Trong hệ nhiên liệu đốt cháy của hidrocarbon cũng như trong khí quyển, metylidin (CH) là một trong số những gốc tự do quan trọng bởi khả năng phản ứng đa dạng [1]. Phản ứng của gốc metylidin với các phân tử nhỏ đã được nghiên cứu nhiều cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm, cụ thể với C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, HCN, H<sub>2</sub>CO [1-7]. Phản ứng CH + CH<sub>3</sub>OH được nhóm của D. G. Johnson nghiên cứu về thực nghiệm [8]. Sau đó hệ này tiếp tục được nghiên cứu theo lý thuyết bởi Xiu-bin Zhang và các cộng sự [9]. Các công trình nghiên cứu này đều chỉ ra cơ chế hình thành sản phẩm có dạng như sau:



Trong đó hướng tạo ra phức trung gian HCCH<sub>3</sub>OH (hướng thứ 2) đóng vai trò quyết định hình thành các sản phẩm. Các sản phẩm được hình thành trong hệ này đã được chỉ ra bao gồm: CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>2</sub>CH, HCHO, CH<sub>2</sub>CHOH, CH<sub>2</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Đáng chú ý là việc hình thành sản phẩm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> theo D. G. Johnson phải có quá trình vượt qua hàng rào năng lượng, nhưng theo công trình nghiên cứu của Xiu-bin Zhang thì không có. Ngoài ra có thể còn tạo ra những sản phẩm khác thuận lợi về mặt nhiệt động không? Để làm sáng tỏ các vấn đề này chúng tôi tiến hành nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng một cách đầy đủ cho hệ phản ứng CH + CH<sub>3</sub>OH.

### II - PHƯƠNG PHÁP TÍNH

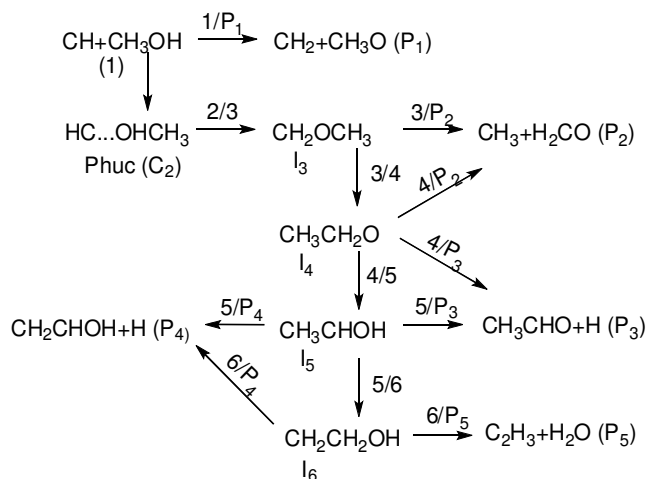
Tất cả các tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 [10]. Cấu trúc hình học của các chất đều được tối ưu theo phương pháp

phẩm hàm mật độ ở mức BHandHLYP/aug-cc-pvdz. Sự xác định đúng một trạng thái chuyển tiếp tìm được ngoài việc phân tích tần số dao động cũng có thể được kiểm tra thêm bằng cách tính tọa độ nội phản ứng (IRC). Năng lượng điểm đơn được tính ở mức cao hơn BHandHLYP/aug-cc-pvtz. Kết quả thu được sẽ cho phép thiết lập bề mặt thế năng đầy đủ và từ đó biết được thứ tự ưu tiên của mỗi đường phản ứng. Ngoài ra hiệu ứng nhiệt, thế năng nhiệt

đẳng áp của mỗi hướng tạo sản phẩm ở điều kiện nhiệt độ 298 K, áp suất 1 atm cũng được tính toán và thảo luận chi tiết.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tổng hợp các công trình nghiên cứu của D. G. Johnson và Xiu-bin Zhang thì cơ chế hình thành các sản phẩm  $P_1 \div P_5$  được đưa ra ở hình 1.



Hình 1: Sơ đồ phản ứng hình thành các sản phẩm  $P_1 \div P_5$  của hệ  $CH + CH_3OH$

Bề mặt thế năng của hệ phản ứng gốc metylidin với metanol được biểu diễn ở hình 2. Trong đó, các chất tham gia phản ứng kí hiệu là  $I_1$ , phức chất trung gian được kí hiệu là  $C_2$ . Các cấu trúc cực tiểu là hợp chất trung gian được kí hiệu là  $I_i$  ( $i = 3 \div 6$ ), các sản phẩm được ký hiệu là  $P_j$  ( $j = 1 \div 10$ ) và các cấu trúc trạng thái chuyển tiếp (TS) được ký hiệu là  $i/j$  với  $i, j$  tương ứng là thứ tự của các cực tiểu phức chất, hợp chất trung gian hoặc sản phẩm. Từ kết quả tính năng lượng dao động điểm không và năng lượng điểm đơn xác định được năng lượng tương quan với mức năng lượng của hệ chất tham gia phản ứng ban đầu  $CH + CH_3OH$  được quy ước bằng 0. Cấu trúc hình học của một số cấu trúc được thể hiện trên hình 3.

Bảng 1 trình bày kết quả tính toán năng lượng tương quan theo kJ/mol của một số cấu trúc. Kết quả tính của chúng tôi đối với  $I_4$  và  $P_6$

đạt kết quả chính xác khá cao khi so với thực nghiệm. Đối với  $I_3$  và  $I_5$  mặc dù sai lệch xấp xỉ 27 kJ/mol nhưng độ chính xác vẫn tốt hơn so với công trình của Xiu-bin Zhang. Tuy nhiên, giá trị tính được đối với  $P_1$  và  $P_3$  lại gặp phải sai số so với thực nghiệm lớn hơn. Nhìn chung, phương pháp tính mà chúng tôi đã sử dụng cho hệ phản ứng của gốc metylidin với metanol là khá phù hợp.

Trên bề mặt thế năng của hệ ở hình 2 cũng thể hiện rõ sự hình thành các sản phẩm từ  $P_6 \div P_{10}$ . Kết quả tính toán cho thấy, tất cả các trạng thái chuyển tiếp đều thỏa mãn có 1 tần số âm. Giá trị độ nhiễu spin  $\langle S^2 \rangle$  của các cấu trúc đều nằm trong khoảng cho phép từ 0,75÷1,0 (Bảng 2). Các kết quả này góp phần khẳng định rằng các TS mà chúng tôi tìm thấy là hoàn toàn hợp lý.

Bảng 1: Giá trị năng lượng tương quan (kJ/mol) của một số cấu trúc.

| Cấu trúc   | Tham khảo lý thuyết [9] | Tham khảo thực nghiệm [8] | Kết quả tính |
|--|-------------------------|---------------------------|--------------|
| <b>I<sub>5</sub></b> CH <sub>3</sub> CHOH              | -422,2                  | -458,5                    | -431,7       |
| <b>I<sub>3</sub></b> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>  | -365,3                  | -406,6                    | -380,2       |
| <b>I<sub>4</sub></b> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O | -387,9                  | -412,1                    | -409,9       |
| <b>P<sub>6</sub></b> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +OH | -293,3                  | -303,1                    | -305,6       |
| <b>P<sub>2</sub></b> CH <sub>2</sub> O+CH <sub>3</sub> | -349,8                  | -357,5                    | -348,4       |
| <b>P<sub>3</sub></b> CH <sub>3</sub> CHO+H             | -330,1                  | -343,3                    | -312,4       |
| <b>P<sub>1</sub></b> CH <sub>2</sub> +OCH <sub>3</sub> | 8,4                     | 15,2                      | -15,8        |

Bảng 2: Giá trị tần số dao động và độ nhiễu spin

| TS                      | Tần số IR, cm <sup>-1</sup>  | <S <sup>2</sup> > |
|-------------------------|--|-------------------|
| <b>3/P<sub>7</sub></b>  | - 984,1; 101,7; 256,6; 422,7; 603,2; 829,5; 1006,9; 1184,1; 1202,0; 1207,4; 1323,3; 1506,3; 1513,4; 1522,8; 2905,1; 3134,3; 3218,7; 3253,6 | 0,759             |
| <b>3/P<sub>10</sub></b> | -917,8; 258,5; 309,9; 455,5; 488,7; 644,0; 897,1; 1036,6; 1083,9; 1194,5; 1311,2; 1415,1; 1472,5; 1503,5; 3034,5; 3126,7; 3246,9; 3414,8   | 0,760             |
| <b>6/P<sub>8</sub></b>  | -1532,2; 220,1; 529,9; 785,7; 790,6; 914,4; 940,2; 1046,0; 1169,6; 1224,8; 1226,8; 1333,5; 1515,8; 1580,0; 3179,7; 3260,3; 3264,9; 3388,6  | 0,779             |
| <b>6/P<sub>6</sub></b>  | -277,1; 26,6; 215,4; 375,6; 717,3; 849,8; 962,6; 1031,7; 1031,9; 1271,6; 1357,7; 1510,5; 1646,2; 3235,6; 3267,4; 3330,0; 3370,0; 3901,2    | 0,805             |
| <b>5/P<sub>9</sub></b>  | -906,0; 228,4; 229,8; 449,8; 523,0; 687,5; 850,2; 908,7; 994,7; 1039,7; 1149,9; 1313,3; 1403,7; 1726,1; 2571,5; 3291,4; 3329,8; 3969,8     | 0,774             |

Sự hình thành sản phẩm **P<sub>6</sub>** (-305,6 kJ/mol) chứa etylen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+OH) thông qua hợp chất trung gian **I<sub>6</sub>** (-403,3 kJ/mol) cần phải vượt qua hàng rào năng lượng ứng với TS **6/P<sub>6</sub>** (-299,0 kJ/mol). Để hình thành **P<sub>6</sub>** từ cấu trúc **I<sub>6</sub>** thì nhóm OH cần tách khỏi C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Trong quá trình này độ dài liên kết C-O được kéo dài ra. Ở **I<sub>6</sub>** có  $d_{C-O} = 1,414 \text{ \AA}$  còn ở TS **6/P<sub>6</sub>** khoảng cách này là rất lớn,  $d_{C-O} = 2,126 \text{ \AA}$  (hình 3). Rõ ràng là các phân tích đều cho thấy có sự thuận lợi cho việc chuẩn bị đứt liên kết C-O tạo thành etylen.

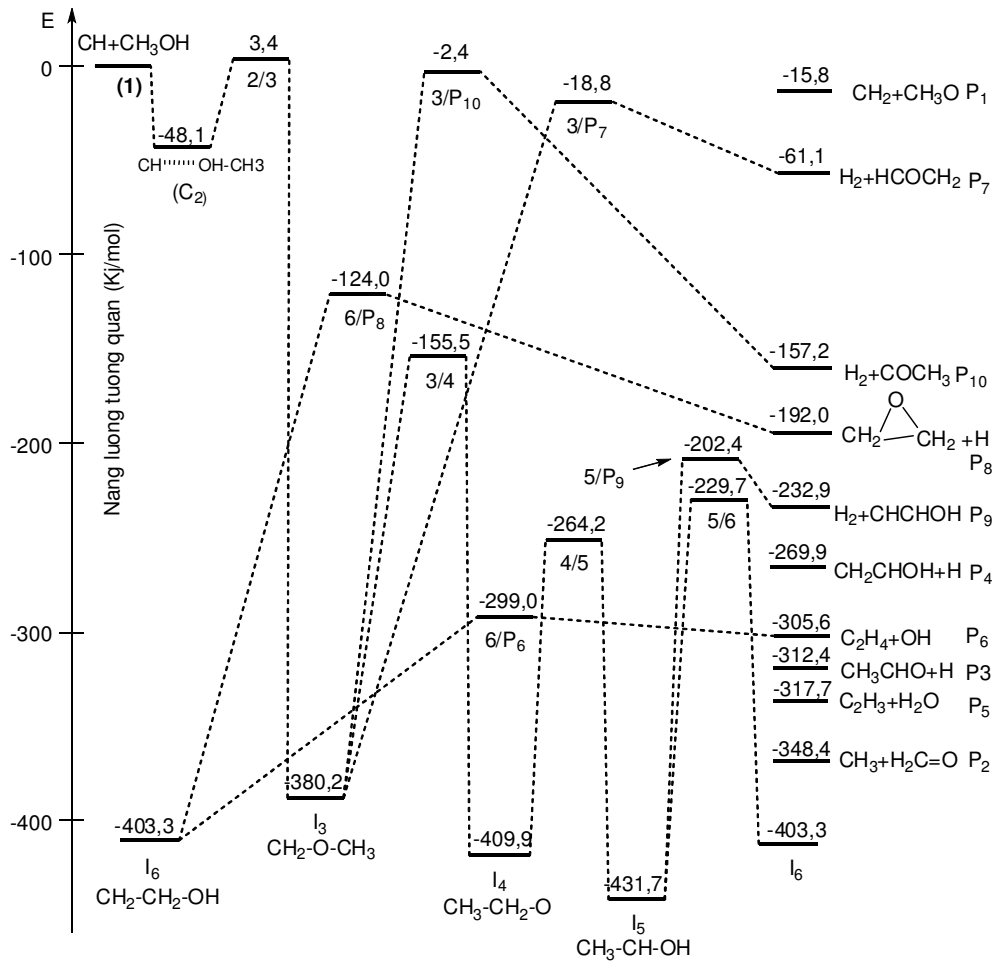
Sự tạo thành sản phẩm **P<sub>8</sub>** (-192 kJ/mol) chứa etylen oxit khi đi qua TS **6/P<sub>8</sub>** (-124 kJ/mol) là một quá trình khá đặc biệt. ở đây có 2 quá trình chuyển dịch mạnh mẽ của nguyên tử trong phân tử. Khi đi từ **I<sub>6</sub>** đến TS **6/P<sub>8</sub>**, nguyên tử H từ tách khỏi liên kết O-H, độ dài liên kết O-H tăng từ 0,953 Å ở **I<sub>6</sub>** lên đến 1,412 Å ở TS **6/P<sub>8</sub>**, đồng thời với việc nguyên tử O dịch

chuyển vào giữa để hình thành thêm một liên kết C-O mới tạo vòng làm góc liên kết CCO giảm dần từ 113,1<sup>o</sup> ở **I<sub>6</sub>** xuống còn 69,7<sup>o</sup> ở TS **6/P<sub>8</sub>**. Tất cả những điều này phù hợp với quá trình tách 1 nguyên tử H và đóng vòng tạo ra etylen oxit.

Từ **I<sub>3</sub>** (-380,2 kJ/mol) có 2 cách để tách ra phân tử H<sub>2</sub>. Nếu đi qua TS **3/P<sub>10</sub>** (-2,4 kJ/mol) sẽ phải vượt qua hàng rào năng lượng cao hơn so với khi đi qua TS **3/P<sub>7</sub>** (-18,8 kJ/mol). Sự tạo thành H<sub>2</sub> cũng có thể thực hiện được từ **I<sub>5</sub>** thông qua TS **5/P<sub>9</sub>** (-202,4 kJ/mol). ở các cấu trúc TS này độ dài liên kết H-H đang tương đối lớn: 0,848 Å ở **3/P<sub>10</sub>**; 0,863 Å ở **3/P<sub>7</sub>**; còn ở **5/P<sub>9</sub>** là 0,841 Å. Khoảng cách này ở phân tử H<sub>2</sub> theo thực nghiệm là 0,741 Å trong khi khoảng cách H-H ở các TS này đang thu hẹp lại thì độ dài liên kết C-H lại tăng dần lên, tất cả đều lớn hơn 1,35 Å (độ dài liên kết C-H trung bình chỉ khoảng 1,1 Å). Những phân tích trên cho thấy

có sự phù hợp tốt cho việc đứt các liên kết C-H và hình thành liên kết H-H, thuận lợi cho quá trình tách ra phân tử H<sub>2</sub> khi đi từ I<sub>3</sub>→TS 3/P<sub>10</sub>→P<sub>10</sub>, từ I<sub>3</sub>→TS 3/P<sub>7</sub>→P<sub>7</sub> và từ I<sub>5</sub>→TS 5/P<sub>9</sub>→P<sub>9</sub>.

Từ bề mặt thế năng có thể nhận thấy, trong 3 con đường hình thành H<sub>2</sub> đã được phân tích ở trên thì hướng đi theo TS 5/P<sub>9</sub> có hàng rào năng lượng thấp nhất nên sẽ thuận lợi hơn so với 2 hướng còn lại.



Hình 2: Bề mặt thế năng (PES) của hệ phản ứng CH + CH<sub>3</sub>OH

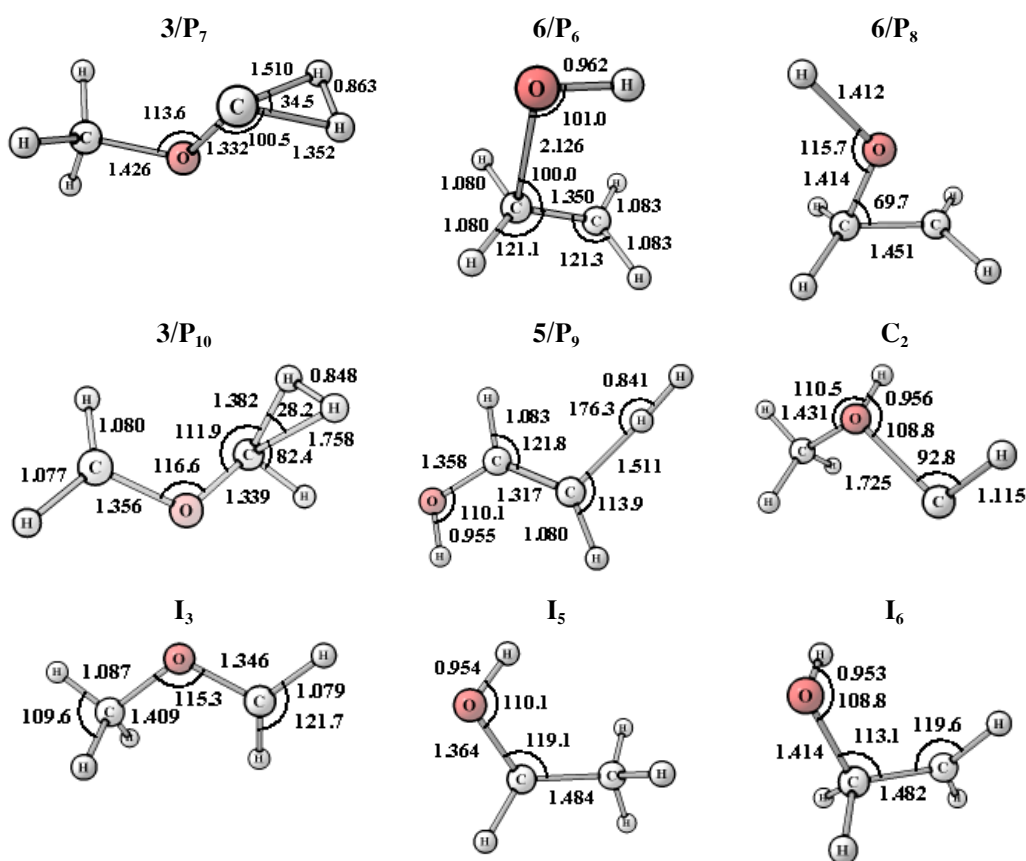
Giá trị entanpi và năng lượng Gibbs tính được [11] của các phản ứng của hệ CH + CH<sub>3</sub>OH trong sự tạo thành các sản phẩm P<sub>6</sub>÷P<sub>10</sub> (bảng 3) cho thấy tất cả các quá trình này đều là quá trình tỏa nhiệt và đều có năng lượng Gibbs ΔG < 0 và về mặt nhiệt động thì hoàn toàn thuận lợi cho phản ứng xảy ra.

Mặc dù các sản phẩm P<sub>7</sub>÷P<sub>10</sub> đều có năng lượng cao hơn P<sub>2</sub>÷P<sub>6</sub> nhưng trên bề mặt thế năng chúng ta có thể nhận thấy quá trình hình thành các sản phẩm này đều chỉ cần đi qua những trạng thái trung gian và các TS thấp hơn năng lượng của các chất tham gia phản ứng ban đầu. Nghĩa là việc hình thành chúng là hoàn

toàn có thể xảy ra khi xuất phát từ hệ phản ứng ban đầu là gốc metylidin tương tác với metanol.

Bảng 3: Kết quả tính entanpi và năng lượng Gibbs

| Phản ứng   | $\Delta H_{298\text{ K}, 1\text{ atm}}$ , kcal/mol | $\Delta G_{298\text{ K}, 1\text{ atm}}$ , kcal/mol |
|--|--|--|
| $\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCO-CH}_2 + \text{H}_2$                    | -14,2  | -12,9  |
| $\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C-O-CH}_3 + \text{H}_2$                    | -37,0  | -34,8  |
| $\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OCH}_2 \text{ vòng} + \text{H}$ | -46,6  | -42,9  |
| $\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH-CH-OH} + \text{H}_2$                    | -55,5  | -53,8  |
| $\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$                | -73,2  | -72,7  |



Hình 3: Hình học một số trạng thái chuyển tiếp và chất trung gian (Độ dài liên kết (Å), góc liên kết ( $^{\circ}$ ))

#### IV - KẾT LUẬN

Toàn bộ các cấu trúc hình học liên quan đến quá trình hình thành hidro, etylen và oxit etylen từ hệ  $\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH}$  đã được xác định. Bề mặt thế

năng của các quá trình này cũng được thiết lập. Từ kết quả thu được, cơ chế hình thành các sản phẩm hidro, etylen và etylen oxit được phân tích và lý giải đầy đủ. Có ba hướng phản ứng để sinh ra sản phẩm  $\text{H}_2$ . Nghiên cứu của chúng tôi cho

thấy sự hình thành etylen phải thông qua hàng rào năng lượng và điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả mà thực nghiệm đã công bố.

*Trân trọng cảm ơn dự án TRIG đã tài trợ cho công trình này thông qua đề tài có mã số SPHN-08-261-TRIG.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fabien Goulay, Adam J. Trevitt, Giovanni Meloni, Talitha M. Selby, David L. Osborn, Craig A. Taatjes, Luc Vereecken, Stephen R. Leone. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (3), 993 - 1005 (2009).
2. Li Ren and Fanao Kong. *J. Phys. Chem, A*, 106, 9499 - 9501 (2002).
3. Astrid Bergeat, Teresa Calvo, Françoise Caralp, Jean-Hugues Fillion, Gérard Dorthe and Jean-Christophe Loison. *Faraday Discuss*, 119, 67 - 77 (2001).
4. Nguyễn Hữu Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Thành Huế, Dương Tuấn Quang. *Tạp chí Hóa học*, T. 47 (4A), 642 - 646 (2009).
5. Paul Fleurat-Lessard, Jean-Claude Rayez, Astrid Bergeat, Jean-Christophe Loison. *Chemical Physics*, 279, 87 - 99 (2002).
6. Nguyễn Hữu Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Tạp chí Hóa học*, T. 47 (6A), 389 - 393 (2009).
7. Nguyễn Hữu Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Tạp chí Hóa học*, đã gửi đăng (2010).
8. D. G. Johnson, M. A. Blitz and P. W. Seakins. *Phys. Chem.*, 2, 2549 - 2553 (2000).
9. Xiu-bin Zhang, Jian-jun Liu, Ze-sheng Li, Jing-yao Liu, and Chia-chung Sun. *J. Phys. Chem, A*, 106, 3814 - 3818 (2002).
10. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel,..., J. A. Pople; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
11. Joseph W. Ochterski, Ph.D. *Thermochemistry in Gaussian*. <http://www.gaussian.com>.

*Liên hệ: Nguyễn Thị Minh Huệ*  
Khoa Hóa học,  
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội  
136 Xuân Thủy, Quan Hoa, Cầu Giấy Hà Nội.