



Động học phản ứng của gốc metyl với metanol

Nguyễn Hữu Thọ*, Nguyễn Xuân Sáng

Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Phường 3, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nhận ngày 16 tháng 8 năm 2017

Chỉnh sửa ngày 20 tháng 9 năm 2017; Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 10 năm 2017

Tóm tắt: Nghiên cứu lý thuyết này trình bày chi tiết cơ chế, tính chất nhiệt động và động học phản ứng của gốc metyl với metanol. Các tính toán được thực hiện dựa trên lý thuyết orbital phân tử bằng cách sử dụng các phương pháp CCSD(T)/B3LYP/6-311++G(3df,2p) kết hợp với lý thuyết trạng thái chuyển tiếp biến đổi (VTST). Kết quả cho thấy, trong khoảng nhiệt độ 300K đến 2000K, ở áp suất 760 Torr, biểu thức hằng số tốc độ của các phản ứng $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$ (a), $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{O}$ (b) và $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{OCH}_3$ (c) lần lượt là: $k(T)(a) = 2,146 \times 10^{-27} \cdot T^{4,64} \cdot \exp(-33,47[\text{kJ/mol}]/RT)$; $k(T)(b) = 2,583 \times 10^{-27} \cdot T^{4,52} \cdot \exp(-29,56[\text{kJ/mol}]/RT)$; $k(T)(c) = 1,025 \times 10^{-23} \cdot T^{3,16} \cdot \exp(-186,84[\text{kJ/mol}]/RT)$. Khi nhiệt độ trên 730K, quá trình tách nguyên tử H ưu tiên xảy ra ở vị trí nhóm $-\text{CH}_3$ trong phân tử metanol, nhưng ở dưới 730K, quá trình tách nguyên tử H ở vị trí nhóm $-\text{OH}$ lại chiếm ưu thế hơn.

Từ khóa: Động học, metyl, metanol, ab initio.

1. Đặt vấn đề

Gốc metyl (CH_3) là một trong những phân tử hoạt động được nghiên cứu nhiều trong các quá trình đốt cháy. Chúng gần như không bị phân hủy khi ở nhiệt độ cao, đây là điểm khác biệt so với các gốc ankyt khác [1, 2]. Metanol (CH_3OH) có thể được sử dụng như một loại nhiên liệu thay thế có tác động gây ô nhiễm thấp hơn so với các nguồn nhiên liệu phổ biến hiện nay và có thể được sản xuất từ con đường sinh hóa vì vậy các phản ứng của metanol được nghiên cứu rất rộng rãi [3-6]. Phản ứng của gốc

metyl với metanol đã được nghiên cứu rất nhiều kể cả về thực nghiệm lẫn lý thuyết [7-12]. Phản ứng này tuân theo cơ chế tách bậc 2 qua hai hướng:



Kết quả thực nghiệm động học của phản ứng R1 lần đầu tiên được công bố bởi Shannon và cộng sự năm 1963. Theo đó, bằng kỹ thuật phân tích phổ khối, ở nhiệt độ 406-472K, Shannon tìm thấy biểu thức tốc độ $k = 3,99 \times 10^{-13} [\text{cm}^3/\text{molecule s}] \cdot e^{-43,48 [\text{kJ/mole}]/RT}$ [7]. Năm 1987, hằng số tốc độ của phản ứng này được Tsang tổng kết lại qua biểu thức $k = 1,12 \times 10^{-15} [\text{cm}^3/\text{molecule s}] (T/298 \text{ K})^{3,10} \cdot e^{-29,02 [\text{kJ/mole}]/RT}$ trong phạm vi 300-2500K [13]. Gần đây nhất,

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-983869335.

Email: nguyenhuutho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4725>

vào năm 2013, vấn đề này một lần nữa được nhóm của Peukert nghiên cứu lại bằng kỹ thuật phổ UV-vis và tìm thấy $k = 9,62 \times 10^{-12} [\text{cm}^3/\text{molecule s}] \cdot e^{-62,17 [\text{kJ/mole}]/RT}$ trong khoảng nhiệt độ 1138-1270K [10]. Kết quả này có sự sai khác đáng kể so với kết quả của Tsang và các kết quả tính lý thuyết trước đó của Jodkowski khi sử dụng phương pháp hỗn hợp Gaussian-2 (G2), phương pháp nhiễu loạn MP2, MP4 với bộ hàm cơ sở 6-31G** [8]. Trong nghiên cứu này, bằng các phương pháp lý thuyết *ab-initio* với bộ hàm cơ sở lớn hơn rất nhiều, chúng tôi khảo sát đầy đủ hơn các đường phản ứng đồng thời cũng xác định hằng số tốc độ của hệ phản ứng này, qua đó khả năng xảy ra của mỗi phản ứng khi nhiệt độ thay đổi cũng được xem xét.

2. Phương pháp tính toán

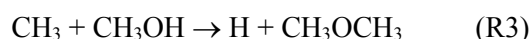
Để thực hiện các tính toán hóa lượng tử, phương pháp phiếm hàm mật độ lai hóa (B3LYP) sử dụng hàm trao đổi 3 thông số của Becke [14-16] và hàm tương quan của Yang và cộng sự [17] kết hợp với bộ hàm cơ sở 6-311++G(3df,2p) [18] được dùng để tối ưu hình học của các cấu trúc chất phản ứng, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm. Tần số dao động, giá trị hiệu chỉnh các đại lượng nhiệt động của các cấu trúc cũng được tính tại mức này và được điều chỉnh bởi thừa số 0,9679 [19]. Để có được các giá trị năng lượng điểm đơn chính xác hơn chúng tôi sử dụng phương pháp tương tác chùm CCSD(T)/6-311++G(3d,2p) bằng cách dùng

các hình học của các cấu trúc đã tối ưu ở trên [20]. Các tính toán được sử dụng bằng chương trình GAUSSIAN 09 [21]. Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ vào nhiệt độ ở áp suất 760 Torr được tính toán bằng lý thuyết trạng thái chuyển tiếp biến đổi (VTST) có sự điều chỉnh hiệu ứng đường hầm Eckart [22].

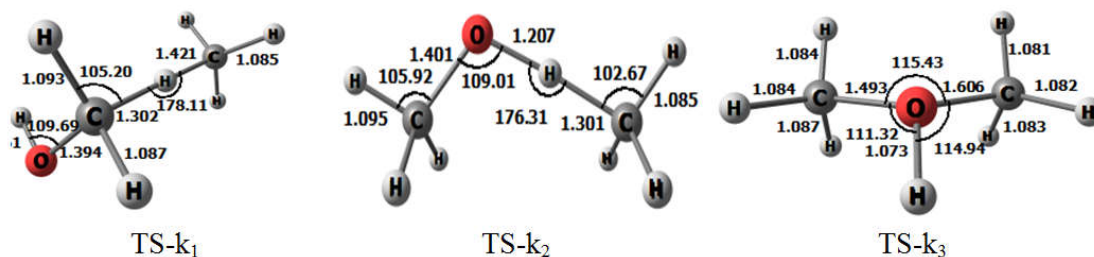
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Bề mặt thế năng và enthalpy của phản ứng

Có 3 trạng thái chuyển tiếp được tìm thấy cho qua trình gốc metyl tấn công vào phân tử metanol. Hình học của 3 cấu trúc chuyển tiếp này được thể hiện trên **hình 1**. Phản ứng R1 qua TS- k_1 (13,60 kcal/mol). Phản ứng R2 qua TS- k_2 (12,9 kcal/mol). Như vậy, hàng rào năng lượng của quá trình tách nguyên tử H trong phân tử metanol ở vị trí nhóm OH có sự giảm nhẹ so với quá trình tách nguyên tử H ở vị trí nhóm CH₃. Các giá trị năng lượng tương quan của chúng tôi tính được trên bề mặt thế năng ở **hình 2** có sự giảm nhẹ không đáng kể so với kết quả tính của Jodkowski. Ngoài ra, chúng tôi còn tìm thấy một phản ứng có cơ chế thể khác, khi đó gốc metyl sẽ tấn công vào thay thế nguyên tử H trong nhóm -OH của phân tử metanol để hình thành sản phẩm dimetyl ete:



Tuy nhiên, phản ứng thể R3 qua TS- k_3 có hàng rào năng lượng rất cao (47,61 kcal/mol), chúng tôi R3 rất khó xảy ra.

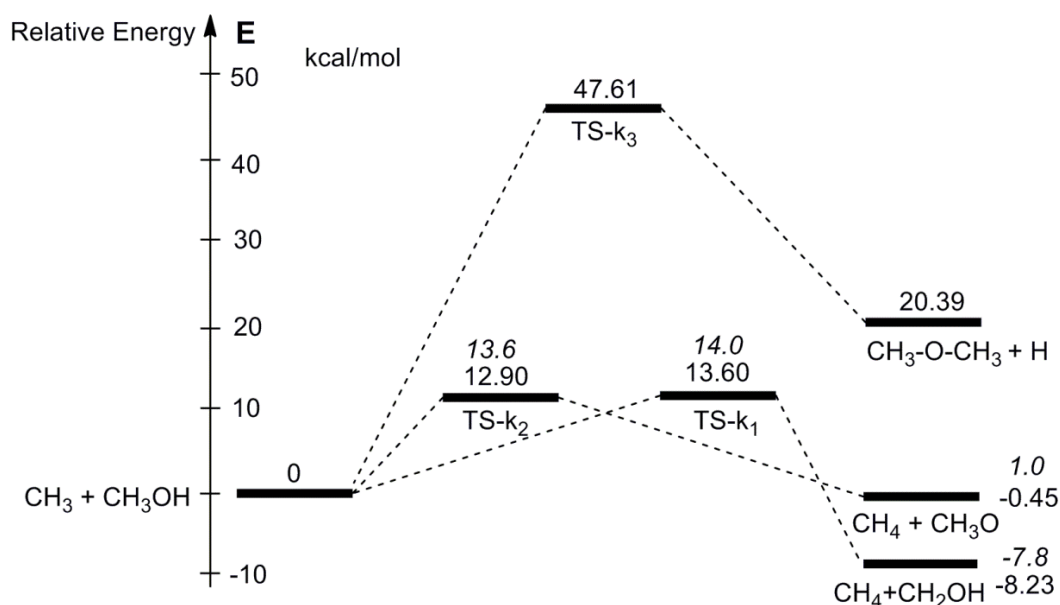


Hình 1. Hình học các cấu trúc chuyển tiếp tối ưu theo phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p). Độ dài liên kết tính theo (Å), góc liên kết tính theo (°).

Năng lượng Gibbs, enthalpy chuẩn của các phản ứng thể hiện ở **bảng 1**. Mặc dù phản ứng R1 có hàng rào năng lượng lớn hơn phản ứng R2 nhưng năng lượng Gibbs của R1 lại âm hơn nhiều so với R2. Điều này chứng tỏ trong phản ứng của gốc metyl vào metanol có sự cạnh tranh của quá trình tách nguyên tử H ở vị trí -OH với vị trí -CH₃ trong phân tử CH₃OH. Kết quả tính enthalpy cho các phản ứng của chúng tôi có sự phù hợp rất tốt khi so sánh với kết quả

tính từ nhiệt hình thành của các chất của nhóm tác giả Goos, Burcat, và Ruscic [23], chứng tỏ các phương pháp mà chúng tôi lựa chọn là đáng tin cậy.

Duy nhất năng lượng Gibbs của phản ứng R3 có giá trị dương lớn (23,32 kcal/mol) nên khả năng xảy ra phản ứng R3 ở điều kiện chuẩn là không thuận lợi về mặt nhiệt động. Điều này phù hợp với hàng rào năng lượng của phản ứng R3 rất lớn như đã phân tích ở trên.



Hình 2. Bề mặt thế năng PES (kcal. mol⁻¹) của phản ứng CH₃ + CH₃OH tính tại CCSD(T)/B3LYP/6-311++G(3d,2p). Giá trị in nghiêng được tham khảo từ tài liệu [8].

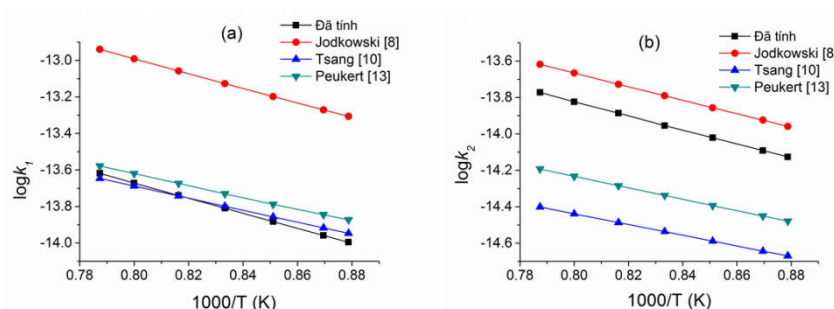
3.2. Hằng số tốc độ

Biểu thức hằng số tốc độ dưới dạng 3 thông số của cả phản ứng R1, R2 và R3 được trình bày trong **bảng 1**. Giá trị hằng số tốc độ trong phạm vi nhiệt độ 1138-1270K mà nhóm tác giả Peukert đã khảo sát được chúng tôi tính toán để so sánh thể hiện trên **bảng 2**. Để khảo sát sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ chúng tôi xây dựng đường biểu diễn sự phụ thuộc của logk vào 1000/T, kết quả thể hiện trên **hình 3**.

Đối với phản ứng R1, kết quả của chúng tôi có giá trị rất gần với kết quả thực nghiệm của Peukert và có sự giảm nhẹ so với kết quả của Tsang. Nhìn chung là kết quả tính lý thuyết của chúng tôi phù hợp tốt với kết quả của Peukert và Tsang. Kết quả tính của chúng tôi là tốt hơn rất nhiều so với kết quả tính trước đây của nhóm Jodkowski. Trên đồ thị ở **hình 3a**, các đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của logk vào 1000/T của chúng tôi rất gần với các đường của Peukert và Tsang nhưng rất tách biệt so với đường biểu diễn của Jodkowski.

Bảng 1. Biểu thức hằng số tốc độ, năng lượng Gibbs và enthalpi của các phản ứng

Phản ứng	Hằng số tốc độ (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	ΔG^0_{298K} (kcal/mol)	ΔH^0_{298K} (kcal/mol)	
			Đã tính	Tham khảo [23]
R1	$k_1=2,146 \times 10^{-27} \cdot T^{4,64} \cdot \exp(-33,47[\text{kJ/mol}]/RT)$	-7,92	-8,33	-8,92
R2	$k_2=2,583 \times 10^{-27} \cdot T^{4,52} \cdot \exp(-29,56[\text{kJ/mol}]/RT)$	-0,07	-0,74	0,17
R3	$k_3=1,025 \times 10^{-23} \cdot T^{3,16} \cdot \exp(-186,84[\text{kJ/mol}]/RT)$	23,32	20,04	21,10



Hình 3. Sự phụ thuộc của log k vào 1000/T tại áp suất 760 Torr của phản ứng CH₃ + CH₃OH → CH₄ + CH₂OH (a) và CH₃ + CH₃OH → CH₄ + CH₃O (b)

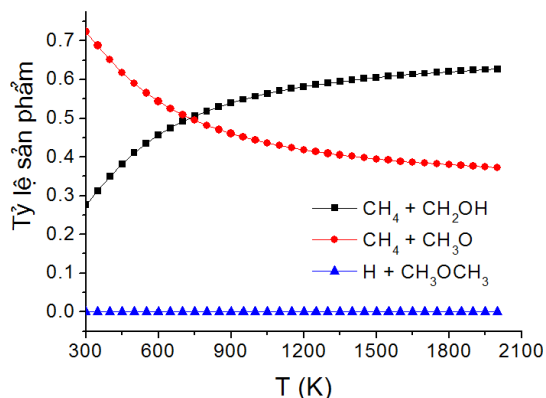
Như ở trên đã phân tích, phản ứng R2 mặc dù có hàng rào năng lượng thấp hơn phản ứng R1 nhưng lại có năng lượng Gibbs dương hơn và kết quả tính cũng cho thấy R2 có hằng số tốc độ phản ứng nhỏ hơn. So với kết quả thực nghiệm của Peukert và Tsang thì kết quả tính của chúng tôi cho giá trị hằng số tốc độ phản ứng R2 lớn hơn. Tuy nhiên, những kết quả này vẫn có sự phù hợp tốt hơn nhiều so với kết quả của nhóm Jodkowski.

Trong các công trình đã công bố trước đây, đường phản ứng R3 chưa được xác định. Có thể do R3 có hằng số tốc độ phản ứng rất nhỏ. Tại 300K, $k_3 = 1,81 \cdot 10^{-48} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ và tại 2000K thì $k_3 = 3,57 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Rõ ràng là khả năng xảy ra phản ứng R3 là rất kém. Phản ứng của gốc metyl vào metanol ưu tiên xảy ra theo R1 và R2.

Bảng 2. Hằng số tốc độ (cm³ mol⁻¹ s⁻¹) của phản ứng CH₃ + CH₃OH → CH₄ + CH₂OH đã tính trong phạm vi 1138-1270 K và giá trị tham khảo tính theo lý thuyết [8] và thực nghiệm [10], [13]

T(K)	CH ₃ + CH ₃ OH → CH ₄ + CH ₂ OH				CH ₃ + CH ₃ OH → CH ₄ + CH ₃ O			
	Đã tính	[8]	[10]	[13]	Đã tính	[8]	[10]	[13]
1138	1,01×10 ⁻¹⁴	4,94×10 ⁻¹⁴	1,13×10 ⁻¹⁴	1,34×10 ⁻¹⁴	7,48×10 ⁻¹⁵	1,10×10 ⁻¹⁴	2,14×10 ⁻¹⁵	3,32× 10 ⁻¹⁵
1150	1,10×10 ⁻¹⁴	5,36×10 ⁻¹⁴	1,21×10 ⁻¹⁴	1,43×10 ⁻¹⁴	8,10×10 ⁻¹⁵	1,19×10 ⁻¹⁴	2,27×10 ⁻¹⁵	3,54× 10 ⁻¹⁵
1175	1,31×10 ⁻¹⁴	6,34×10 ⁻¹⁴	1,39×10 ⁻¹⁴	1,63×10 ⁻¹⁴	9,53×10 ⁻¹⁵	1,39× 10 ⁻¹⁴	2,58×10 ⁻¹⁵	4,04× 10 ⁻¹⁵
1200	1,55×10 ⁻¹⁴	7,46×10 ⁻¹⁴	1,59×10 ⁻¹⁴	1,86×10 ⁻¹⁴	1,11×10 ⁻¹⁴	1,62×10 ⁻¹⁴	2,91×10 ⁻¹⁵	4,59× 10 ⁻¹⁵
1225	1,82×10 ⁻¹⁴	8,75×10 ⁻¹⁴	1,81×10 ⁻¹⁴	2,12×10 ⁻¹⁴	1,30×10 ⁻¹⁴	1,87×10 ⁻¹⁴	3,26×10 ⁻¹⁵	5,19× 10 ⁻¹⁵
1250	2,13×10 ⁻¹⁴	1,02×10 ⁻¹³	2,05×10 ⁻¹⁴	2,40×10 ⁻¹⁴	1,50×10 ⁻¹⁴	2,16×10 ⁻¹⁴	3,64×10 ⁻¹⁵	5,85× 10 ⁻¹⁵
1270	2,41×10 ⁻¹⁴	1,15×10 ⁻¹³	2,26×10 ⁻¹⁴	2,64×10 ⁻¹⁴	1,69×10 ⁻¹⁴	2,41×10 ⁻¹⁴	3,97×10 ⁻¹⁵	6,42× 10 ⁻¹⁵

Đồ thị biểu diễn sự phân bố sản phẩm trong khoảng nhiệt độ 300-2000K được thể hiện trên **hình 4**. Chúng ta nhận thấy rất rõ hàm lượng sản phẩm phản ứng R3 là $H + CH_3OCH_3$ chiếm tỷ lệ không đáng kể. Đáng chú ý là ở khoảng nhiệt độ dưới 730K thì sản phẩm của phản ứng R2 sẽ ưu tiên nhưng ở nhiệt độ từ 730-2000K thì sản phẩm $CH_4 + CH_2OH$ của phản ứng R1 lại chiếm ưu thế. Rõ ràng là biểu thức hằng số tốc độ của R1 và R2 từ bảng 1 cho thấy, k_1 và k_2 đồng biến với nhiệt độ T. Giá trị của k_1 tăng theo nhiệt độ nhanh hơn k_2 bởi số mũ của T trong thừa số trước mũ và giá trị tuyệt đối của số mũ ở $\exp(-E_a/RT)$ trong biểu thức của k_1 đều lớn hơn của k_2 tương ứng. Điều này dẫn đến hệ quả là khi tăng nhiệt độ, giá trị của k_1 sẽ tăng nhanh hơn, đến một lúc nào đó (730K) sẽ lớn hơn k_2 và sản phẩm của R1 sẽ nhiều hơn R2 mặc dù lúc đầu ít.



Hình 4. Sự phụ thuộc của hàm lượng sản phẩm vào nhiệt độ.

4. Kết luận

Bằng cách sử dụng các phương pháp tính hóa lượng tử ab initio có độ chính xác cao CCSD(T)/B3LYP/6-311++G(3df,2p), các đường phản ứng tách và thế nguyên tử H trong phân tử metanol của phản ứng $CH_3 + CH_3OH$ đã được khảo sát đầy đủ. Hằng số tốc độ tính theo lý thuyết VTST và enthalpy và của các phản ứng cũng được xác định và so sánh với các dữ kiện thực nghiệm. Các kết quả cho thấy các đường phản ứng tách đều dễ xảy ra hơn rất

nhều so với đường phản ứng thế. Trong phân tử metanol, sự tách nguyên tử H ở vị trí nhóm $-CH_3$ là nhanh hơn ở vị trí nhóm $-OH$ ở phạm vi nhiệt độ khảo sát. Biểu thức hằng số tốc độ dạng ba thông số cho các phản ứng $CH_3 + CH_3OH$ tương ứng theo sự tạo thành các sản phẩm CH_2OH , CH_3O và CH_3-O-CH_3 ở áp suất 760 Torr lần lượt là $k_1 = 2,146 \times 10^{-27} \cdot T^{4,64} \cdot \exp(-33,47[kJ/mol/RT])$; $k_2 = 2,583 \times 10^{-27} \cdot T^{4,52} \cdot \exp(-29,56[kJ/mol/RT])$; $k_3 = 1,025 \times 10^{-23} \cdot T^{3,16} \cdot \exp(-186,84[kJ/mol/RT])$. Để hình thành sản phẩm CH_4 , thì sự tách nguyên tử H ở vị trí OH trong phân tử metanol chỉ chiếm ưu thế ở nhiệt độ dưới 730K, còn sự tách nguyên tử H ở vị trí nhóm $-CH_3$ sẽ chiếm ưu thế ở trên 730K.

Tài liệu tham khảo

- [1] Slagle, I.R., D. Sarzynski, and D. Gutman, Kinetics of the reaction between methyl radicals and oxygen atoms between 294 and 900 K. The Journal of Physical Chemistry, 1987. 91(16): p. 4375-4379.
- [2] Rutz L., B.H., Bozzelli J. W., Methyl Radical and Shift Reactions with Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons: Thermochemical Properties, Reaction Paths and Kinetic Parameters. American Chemical Society, Division Fuel Chemistry, 2004. 49(1): p. 451-452.
- [3] Johnson, D.G., M.A. Blitz, and P.W. Seakins, The reaction of methylidene (CH) with methanol isotopomers. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. 2(11): p. 2549-2553.
- [4] Cribb, P.H., J.E. Dove, and S. Yamazaki, A kinetic study of the pyrolysis of methanol using shock tube and computer simulation techniques. Combustion and Flame, 1992. 88(2): p. 169-185.
- [5] Dombrowsky, C., et al., An Investigation of the Methanol Decomposition Behind Incident Shock Waves. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1991. 95(12): p. 1685-1687.
- [6] Krasnoperov, L.N. and J.V. Michael, High-Temperature Shock Tube Studies Using Multipass Absorption: Rate Constant Results for $OH + CH_3$, $OH + CH_2$, and the Dissociation of CH_3OH . The Journal of Physical Chemistry A, 2004. 108(40): p. 8317-8323.

- [7] Shannon, T.W. and A.G. Harrison, The reaction of methyl radicals with methyl alcohol. *Canadian Journal of Chemistry*, 1963. 41(10): p. 2455-2461.
- [8] Jodkowski, J.T., et al., Theoretical Study of the Kinetics of the Hydrogen Abstraction from Methanol. 3. Reaction of Methanol with Hydrogen Atom, Methyl, and Hydroxyl Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999. 103(19): p. 3750-3765.
- [9] Alecu, I.M. and D.G. Truhlar, Computational Study of the Reactions of Methanol with the Hydroperoxyl and Methyl Radicals. 2. Accurate Thermal Rate Constants. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011. 115(51): p. 14599-14611.
- [10] Peukert, S.L. and J.V. Michael, High-Temperature Shock Tube and Modeling Studies on the Reactions of Methanol with D-Atoms and CH₃-Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013. 117(40): p. 10186-10195.
- [11] Anastasi, C. and D.U. Hancock, Reaction of CH₃ radicals with methanol in the range 525 <T/K < 603. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1990. 86(14): p. 2553-2555.
- [12] Dombrowsky, C. and H.G. Wagner, An investigation of the reaction between CH₃ radicals and methanol at high temperatures. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1989. 93(5): p. 633-637.
- [13] Tsang, W., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 2. Methanol. Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1987. 16(3): p. 471-508.
- [14] Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction. *The Journal of Chemical Physics*, 1992. 97(12): p. 9173-9177.
- [15] Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of Chemical Physics*, 1992. 96(3): p. 2155-2160.
- [16] Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 1993. 98(7): p. 5648-5652.
- [17] Yang, W., R.G. Parr, and C. Lee, Various functionals for the kinetic energy density of an atom or molecule. *Physical Review A*, 1986. 34(6): p. 4586-4590.
- [18] Hehre W. , R.L., Schleyer P. V. R. , and Pople J. A. and 30, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. 1986, New York: Wiley.
- [19] Andersson, M.P. and P. Uvdal, New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p). *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. 109(12): p. 2937-2941.
- [20] Raghavachari, K., et al., A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chemical Physics Letters*, 1989. 157(6): p. 479-483.
- [21] M.J. Frisch, G.W.T., H.B. Schlegel, et al., *GAUSSIAN 09, Revision C.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2010.
- [22] Robson Wright, M., *Theories of Chemical Reactions, in An Introduction to Chemical Kinetics*. 2005, John Wiley & Sons, Ltd. p. 99-164.
- [23] Goos, E.B., A.; Ruscic, B., *Extended Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables*. <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>, October, 2017.

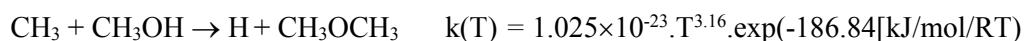
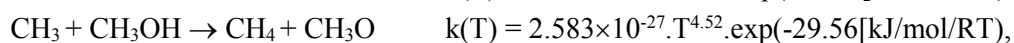
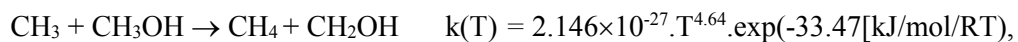
Kinetics of the Reaction of Methyl Radical with Methanol

Nguyen Huu Tho, Nguyen Xuan Sang

Saigon University, 273 An Duong Vuong, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract: This work studied theoretically in details the mechanism, kinetics and thermochemistry of reactions of methyl radical with methanol. The theoretical study was carried out by ab initio molecular orbital theory based on CCSD(T)/B3LYP/6-311++G(3df,2p) methods in conjunction

variational transition state theory (VTST). Calculated results showed that, in the temperature range from 300K to 2000K, and the pressure at 760 Torr, temperature dependent rate constants of the reactions were:



When the reaction temperature is above 730 K, the abstraction process of H in $-\text{CH}_3$ group of methanol will occur faster. The abstraction process of H in $-\text{OH}$ group dominates when the reaction temperature is below 730 K.

Keywords: Kinetic, methyl, methanol, ab initio