



## Nghiên cứu lý thuyết đường phản ứng của gốc Methyl với Ethylamine

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 12 tháng 7 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 25 tháng 7 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 09 tháng 8 năm 2018

**Tóm tắt:** Cơ chế phản ứng của gốc methyl với ethylamine được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ bằng cách dùng cấu trúc hình học của các chất phản ứng, trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm đã tối ưu ở mức B3LYP/6-311++G(3df,2p). Có bảy trạng thái chuyển tiếp được tìm thấy cho các đường phản ứng tạo ra các sản phẩm bao gồm  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2 + \text{CH}_4$  (TS1),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH} + \text{CH}_4$  (TS2),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_4$  (TS3),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3 + \text{H}$  (TS4),  $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2$  (TS5),  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{NH}_2$  (TS6) và  $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NH}_2$  (TS7) với các giá trị năng lượng hoạt hóa tương ứng lần lượt là 9.34, 9.90, 13.46, 27.70, 39.12, 45.82 và 69.34 kcal/mol. Kết quả phân tích thông số nhiệt động và bề mặt thế năng cho thấy các đường phản ứng tách nguyên tử H xảy ra dễ dàng hơn các đường phản ứng tách nhóm  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  hay thế H trong nhóm  $\text{NH}_2$  và thế nhóm  $\text{CH}_3$ . Sự tách nguyên tử H từ vị trí nhóm methylene của phân tử ethylamine là hướng ưu tiên nhất trên bề mặt thế năng của hệ phản ứng này.

*Từ khóa:* Methyl, Ethylamine, B3LYP, trạng thái chuyển tiếp.

### 1. Đặt vấn đề

Gốc tự do giữ vai trò đặc biệt quan trọng trong các phản ứng hóa học. Hầu hết các phản ứng trong các hệ nhiên liệu, khí quyển trái đất và các hành tinh đều có sự tham gia của gốc tự do [1, 2]. Gốc tự do methyl ( $\text{CH}_3$ ) là một trong những phân tử hoạt động được nghiên cứu rất nhiều trong các nghiên cứu hóa học của quá trình đốt cháy và hóa học khí quyển. Ở nhiệt độ cao, các gốc tự do ankyt thường bị phân hủy

nhưng gốc  $\text{CH}_3$  lại phân hủy rất ít [3, 4]. Gần đây, những nghiên cứu về phản ứng của gốc methyl với nhiều loại phân tử khác nhau như  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{OH}$ ... đã được thực hiện nhưng các nghiên cứu về phản ứng của gốc methyl với ethylamine còn ít được quan tâm [5-10].

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các amine béo như methylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), dimethylamine ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>NH, trimethylamine [( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>N] và ethylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  giữ vai trò quan trọng trong sự tạo thành HCN,  $\text{N}_2\text{O}$ . Đây là các khí gây hiệu ứng nhà kính, cũng là nguồn chính tạo ra  $\text{NO}_x$  nên chúng nhận được sự quan

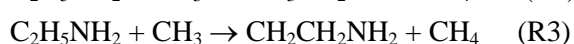
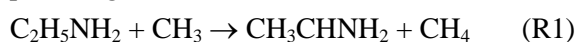
\* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-983869335.

Email: [nguyenhuutho04@gmail.com](mailto:nguyenhuutho04@gmail.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4763>

tâm rất lớn của các nhà khoa học về môi trường, khí quyển [11].

Theo tìm hiểu của chúng tôi, cho đến nay số công trình công bố nghiên cứu về hệ phản ứng của gốc methyl với ethylamine ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) là rất ít. Về thực nghiệm, năm 1966, bằng cách sử dụng gốc methyl sinh ra từ phản ứng quang phân của azomethane ở nhiệt độ  $110\text{-}180^\circ\text{C}$ , Peter Gray và cộng sự đã thực hiện phản ứng của gốc methyl với ethylamine [12]. Kết quả họ nhận thấy, nguyên tử H có thể bị tách từ tất cả các vị trí trên phân tử ethylamine để kết hợp với gốc tự do methyl hình thành sản phẩm  $\text{CH}_4$ . Theo đó, nguyên tử H ở vị trí nhóm methylene của phân tử ethylamine hoạt động mạnh nhất còn ở nhóm methyl là kém nhất. Cụ thể, tại  $150^\circ\text{C}$ , sự tách H từ nhóm methylene chiếm 67%, từ nhóm amine chiếm 29%, và từ vị trí nhóm methyl còn lại chỉ chiếm 4% theo ba phản ứng sau:



Những kết quả này là trái ngược với những kết quả nghiên cứu trước đó của nhiều nhóm nghiên cứu khi sự tách H luôn xảy ra nhiều nhất tại liên kết N-H từ nhóm amine của phân tử ethylamine và các hợp chất tương tự [13, 14].

Các nghiên cứu trên thường được thực hiện trong phạm vi nhiệt độ dưới  $200^\circ\text{C}$ . Nếu thực hiện ở nhiệt độ cao hơn thì sự tấn công của gốc methyl vào phân tử ethylamine ngoài xảy ra sự tách nguyên tử H của ethylamine còn có thể xảy ra quá trình nào khác không? Sự tách H xảy ra dễ dàng hơn ở vị trí nhóm methylene hay nhóm amine vẫn cần được làm sáng tỏ thêm. Nghiên cứu lý thuyết này của chúng tôi sẽ làm sáng tỏ các vấn đề trên qua việc khảo sát bề mặt thế năng (PES) và đánh giá các thông số nhiệt động học của hệ phản ứng này.

## 2. Phương pháp tính toán

Các tính toán hóa lượng tử trong nghiên cứu này được thực hiện bằng chương trình GAUSSIAN 09 [15]. Lý thuyết phiếm hàm mật

độ được sử dụng cho các tính toán này vì nó có thể xử lý tốt về độ nhiễu spin đối với các cấu trúc có các electron độc thân trong hệ phản ứng của gốc methyl với ethylamine [16, 17].... Để tối ưu cấu trúc hình học của các chất phản ứng, trạng thái chuyển tiếp (TS) và sản phẩm chúng tôi đã sử dụng các hàm lai hóa B3LYP dựa trên hàm trao đổi ba thông số của Becke [18-20] và hàm tương quan của Yang và cộng sự [21]. Bộ hàm cơ sở của Pople 6-311++G(3df,2p) được áp dụng cho các tính toán này [22]. Kết quả tính tần số dao động cùng các giá trị hiệu chỉnh đại lượng nhiệt động của các cấu trúc cũng được tính tại mức này và sau đó được điều chỉnh bởi thừa số 0,9679 [23]. Các cấu trúc trạng thái chuyển tiếp (TS) được kiểm tra từ việc phân tích tần số dao động phải chứa một trị số ảo và thăm dò tọa độ nội phản ứng (IRC). Năng lượng điểm đơn cũng được tính từ phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p).

## 3. Kết quả và thảo luận

Thông số hình học của một số cấu trúc ở bảng 1 cho thấy rõ ràng không có sự chênh lệch nhiều giữa kết quả tính toán của chúng tôi về độ dài và góc liên kết khi so với giá trị thực nghiệm. Điều này chứng tỏ phương pháp tính mà chúng tôi đã lựa chọn là phù hợp.

Khi gốc methyl tấn công vào phân tử ethylamine thì 1 nguyên tử H từ phân tử  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  có thể tách ra kết hợp với gốc methyl tạo thành methane ( $\text{CH}_4$ ). Trên hình 1, TS1, TS2 và TS3 lần lượt là cấu trúc hình học của 3 trạng thái chuyển tiếp của 3 phản ứng R1, R2 và R3 tương ứng với các quá trình tách H từ các vị trí nhóm methylene ( $\text{CH}_2$ ), nhóm amine ( $\text{NH}_2$ ) và nhóm methyl ( $\text{CH}_3$ ) trong phân tử  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Hình học của các cấu trúc trạng thái chuyển tiếp này ở hình 1 cho thấy, vị trí của tác nhân phản ứng gốc methyl, nguyên tử H chuẩn bị tách và nhóm X (X lần lượt là  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$ , và  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ) gần thẳng hàng, góc liên kết  $\text{CH}_3\text{-H-X}$  gần đạt tới  $180^\circ$ . Hàng rào năng lượng của TS1 là 9,34 kcal/mol, của TS2 là 9,90 kcal/mol và của TS3 là 13,46 kcal/mol (hình 2).

Bảng 1. Thông số hình học của một số cấu trúc

Cấu trúc	Thực nghiệm	B3LYP/6-311++G(3df,2p)
CH <sub>3</sub>	d(C-H) = 1,079 (Å); ∠(HCH) = 120,00 (°) [24]	d(C-H) = 1,078 (Å); ∠(HCH) = 120,00 (°)
CH <sub>4</sub>	d(C-H) = 1,087 (Å); ∠(HCH) = 109,47 (°) [25, 26]	d(C-H) = 1,088 (Å); ∠(HCH) = 109,47 (°)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	d(C-H) = 1,091 (Å); d(C-C) = 1,536 (Å) ∠(HCH) = 108,00 (°); ∠(HCC) = 110,91 (°) [24]	d(C-H) = 1,091 (Å); d(C-C) = 1,528 (Å) ∠(HCH) = 107,50 (°); ∠(HCC) = 111,38 (°)
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	d(N-H) = 1,018 (Å); d(C-N) = 1,471 (Å) d(C-H) = 1,093 (Å); ∠(HCH) = 108,4 (°); ∠(HNC) = 111 (°); ∠(HNH) = 105,8 (°); [27]	d(N-H) = 1,012 (Å); d(C-N) = 1,463 (Å) d(C-H) = 1,097 (Å); ∠(HCH) = 107,9 (°); ∠(HNC) = 111 (°); ∠(HNH) = 106,9 (°)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	d(N-H) = 1,052 (Å); d(C-H) = 1,107 (Å); d(N-C) = 1,470 (Å); d(C-C) = 1,531 (Å); ∠(CNH) = 111,1 (°); ∠(CCN) = 115,0 (°); [28]	d(N-H) = 1,014 (Å); d(C-H) = 1,092 (Å); d(N-C) = 1,470 (Å); d(C-C) = 1,464 (Å); ∠(CNH) <sub>t</sub> = 110,9 (°); ∠(CCN) = 115,9 (°);

Sự tấn công của gốc methyl vào phân tử ethylamine nếu làm nhóm NH<sub>2</sub> được tách ra ta có phản ứng R4 hình thành sản phẩm CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. Nếu gốc methyl thế vào vị trí nguyên tử H của nhóm NH<sub>2</sub> ta có phản ứng R5. Sự tách cả nhóm CH<sub>3</sub> từ ethylamine để kết hợp với gốc methyl sẽ cho ta sản phẩm C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> trong phản ứng R6. Đường phản ứng R7 có thể xảy ra khi gốc tự do methyl thế vào vị trí nhóm NH<sub>2</sub>. Như vậy, có tất cả 7 đường phản ứng có thể xảy ra được tìm thấy thông qua 7 trạng thái chuyển tiếp kư hiệu là TS1÷TS7 để hình thành 7 sản phẩm kư hiệu từ P1÷P7.

Toàn bộ cấu trúc hình học của các TS được xác định tại B3LYP/6-311++G(3df,2p) thể hiện trên hình 1. Trong các cấu trúc trạng thái chuyển tiếp TS1, TS2 và TS3, gốc tự do methyl, nguyên tử H ở vị trí tách và nhóm X (X thay cho CH<sub>3</sub>CHNH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH và CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) nằm ở các vị trí gần như thẳng hàng, phù hợp cho quá trình tác nguyên tử H khỏi phân tử ethylamine. Giá trị độ lớn góc liên kết H<sub>3</sub>C-H-X tương ứng lần lượt là 177,77<sup>0</sup>; 170,77<sup>0</sup> và 179,32<sup>0</sup>. Trong TS4, liên kết H<sub>3</sub>C-N chuẩn bị hình thành có độ dài 1,886Å cn liên kết N-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> chuẩn bị đứt là 1,893Å. Đối với TS5 liên kết H<sub>2</sub>N-H bị kéo dài thành 1,368Å khi sắp bị bẻ gãy do sắp hình thành liên kết mới với gốc tự do methyl CH<sub>3</sub>-N 1,467Å. Cấu trúc của TS6 chứa liên kết sắp hình thành H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub> có độ dài lớn nhất trong tất cả các cấu trúc là 1,984Å. Ở TS7,

nhóm NH<sub>2</sub> của phân tử ethylamine được kéo ra rất xa, độ dài liên kết C- NH<sub>2</sub> là 1,917Å. Các giá trị về độ dài liên kết, góc liên kết của các TS đều phù hợp về mặt hình học với quá trình hình thành nên các sản phẩm tương ứng.

Bảng 2 chỉ ra các giá trị nhiệt động của 7 phản ứng R1÷R7. Giá trị các thông số nhiệt động tính theo phương pháp hóa lượng tử và từ nhiệt hình thành tham khảo từ tài liệu [29] là rất gần nhau, sai số không quá lớn, chứng tỏ các phương pháp mà chúng tôi sử dụng có độ tin cậy cao. Ở điều kiện chuẩn, các phản ứng R1, R2, R3, R4, R6 và R7 đều có biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs âm nên được nhận định là thuận lợi về mặt nhiệt động. Trong đó, phản ứng R1 có biến thiên enthalpy (-15,55 kcal/mol) và năng lượng Gibbs (-15,43 kcal/mol) âm nhất nên dễ xảy ra nhất về mặt nhiệt động. Ngược lại, phản ứng R5 có enthalpy và năng lượng Gibbs dương nên sự hình thành trực tiếp CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> là rất khó xảy ra.

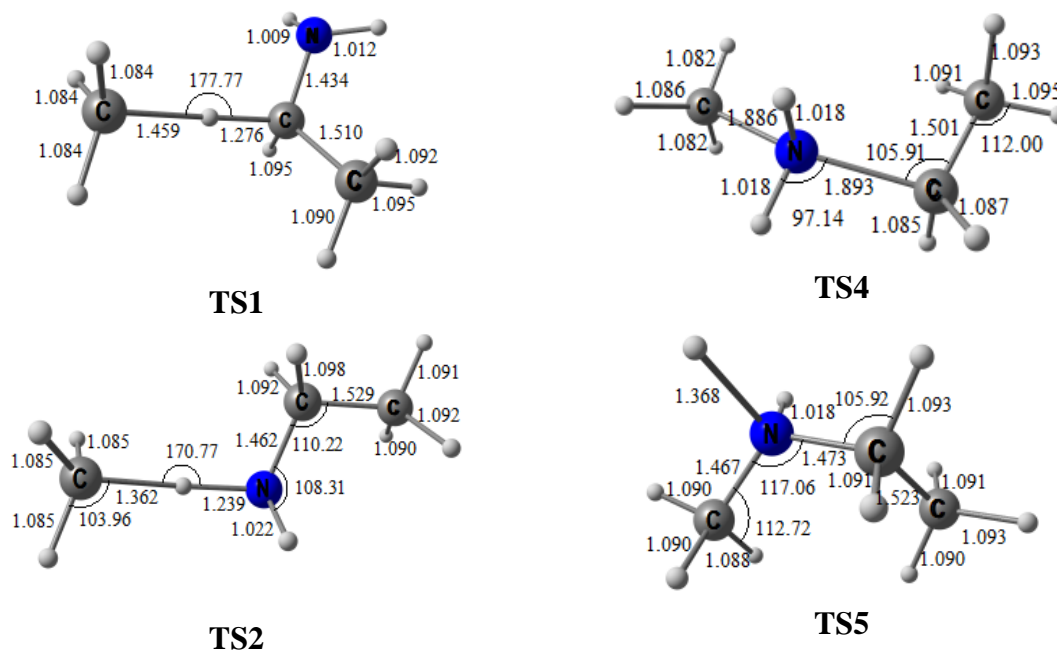
Trong phản ứng R6, nhóm CH<sub>3</sub> trong phân tử ethylamine được tách ra kết hợp với gốc tự do methyl để hình thành sản phẩm C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Các đường phản ứng R4-R7 không được ghi nhận trong thực nghiệm ở nhiệt độ dưới 200<sup>0</sup>C của Peter Gray và cộng sự [12]. Các giá trị nhiệt động biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs của R6 đều âm khá sâu tại điều kiện chuẩn nên thuận lợi cho phản ứng tự xảy ra.

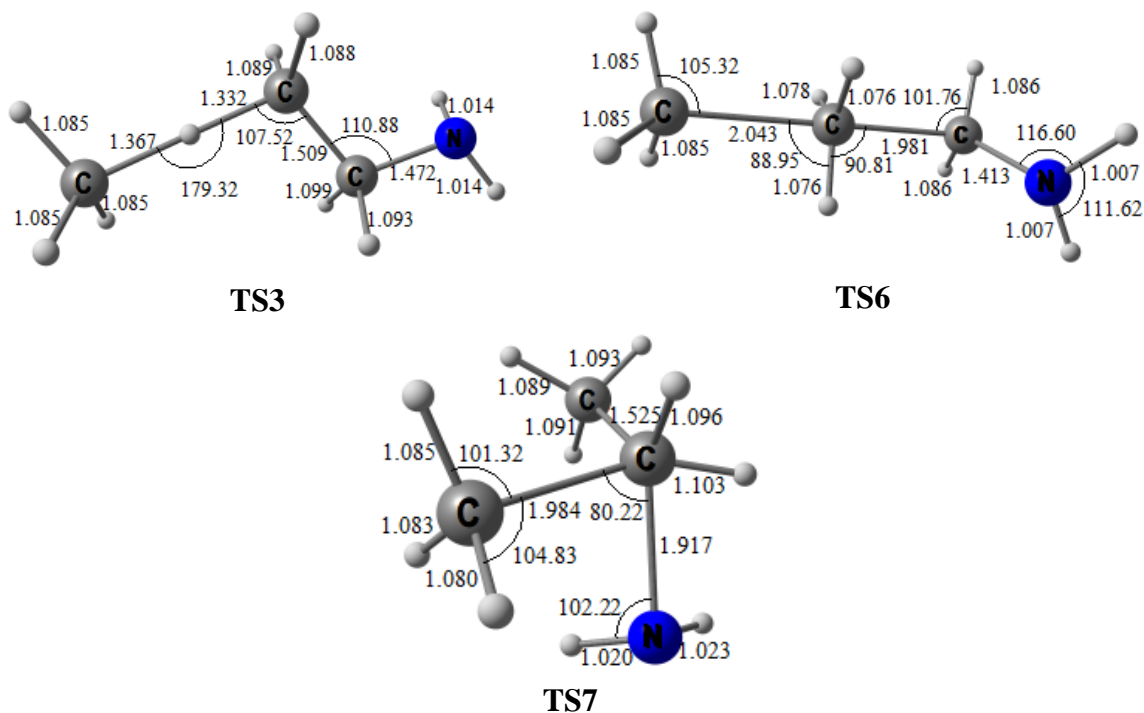
Bảng 2. Biến thiên enthalpi, entropy và năng lượng Gibbs và của các phản ứng

Phản ứng	Ký hiệu	$\Delta H^0_{298,15K}$ (kcal/mol)		$\Delta G^0_{298,15K}$ (kcal/mol)
		Đã tính	Tham khảo [29]	
$C_2H_5NH_2 + CH_3 \rightarrow CH_3CHNH_2 + CH_4$	R1	-15,55		-15,43
$C_2H_5NH_2 + CH_3 \rightarrow CH_3CH_2NH + CH_4$	R2	-6,41	-5,53	-6,22
$C_2H_5NH_2 + CH_3 \rightarrow CH_2CH_2NH_2 + CH_4$	R3	-4,36		-4,26
$C_2H_5NH_2 + CH_3 \rightarrow CH_3CH_2 + CH_3NH_2$	R4	-1,10	0,01	-3,25
$C_2H_5NH_2 + CH_3 \rightarrow CH_3CH_2NHCH_3 + H$	R5	23,66		26,96
$C_2H_5NH_2 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 + CH_2NH_2$	R6	-10,14	-8,09	-11,47
$C_2H_5NH_2 + CH_3 \rightarrow C_3H_8 + NH_2$	R7	-3,31	-4,12	-3,88

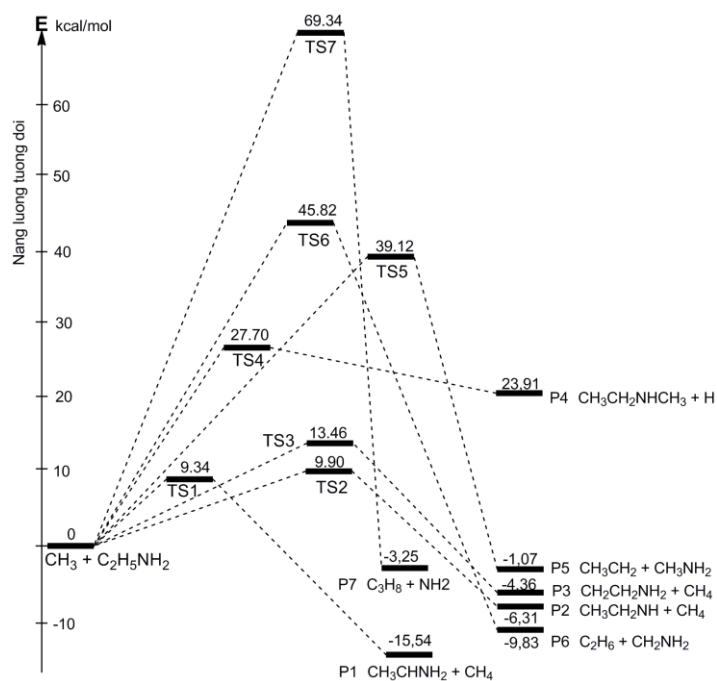
Bề mặt thế năng (PES) của 7 đường phản ứng thể hiện trên hình 2. Năng lượng tương quan của các TS tăng dần từ TS1÷TS7, điều này có nghĩa là về mặt động học các phản ứng có xu hướng kém dần từ R1÷R7. Phản ứng R1 có hàng rào năng lượng thấp nhất, TS1 (9,34 kcal/mol), đồng thời lại có biến thiên enthalpi và năng lượng Gibbs âm nhất như đã phân tích ở trên nên R1 sẽ chiếm ưu thế nhất. Điều này phù hợp với kết quả trong hàm lượng sản phẩm tách H trong công thức thực nghiệm của Peter Gray. Theo đó,  $CH_4$  thu được từ phản ứng R1, ứng với sự tách nguyên tử H từ vị trí nhóm  $CH_2$  của

phân tử ethylamine chiếm đến 67% [12]. Tiếp theo phản ứng R2 có biến thiên enthalpi và năng lượng Gibbs âm hơn so với của R3 đồng thời có hàng rào năng lượng thấp hơn R3. Cụ thể, hàng rào năng lượng hoạt hóa của TS3 là 13,46 kcal/mol nhưng của TS2 chỉ là 9,90 kcal/mol. Cả hai yếu tố nhiệt động và động học đều khẳng định phản ứng R2 đã thuận lợi hơn R3, vậy, hàm lượng sản phẩm tách H từ vị trí nhóm  $NH_2$  trong ethylamine mà Peter Gray đã nhận được là 29%, trong khi hướng tách theo R3 từ nhóm  $CH_3$  của ethylamine chỉ có 4%.





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 ( $^{\circ}$ ).



Hình 2. Bề mặt thế năng PES ( $\text{kcal. mol}^{-1}$ ) của phản ứng  $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  tính tại B3LYP/6-311++G(3d,2p).

Trong nghiên cứu thực nghiệm, ở nhiệt độ dưới 200<sup>0</sup>C, Peter Gray và cộng sự không ghi nhận thấy sự hiện diện của các sản phẩm của R4, R5, R6 và R7. Điều này phù hợp với PES là hàng rào năng lượng của các phản ứng này quá lớn TS4 (27,70 kcal/mol), TS5 (39,12 kcal/mol), TS6 (45,82 kcal/mol), TS7 (69,34 kcal/mol). Đáng chú ý là mặc dù phản ứng R6 rất thuận lợi về mặt nhiệt động, biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs của R6 lần lượt tương ứng là -10,14 kcal/mol và -11,47 kcal/mol, nhưng vì có hàng rào năng lượng lớn, TS6 (45,82 kcal/mol), nên đã không xảy ra. Chúng tôi cho rằng, ở nhiệt độ cao hơn, rất có thể sự hiện diện của các sản phẩm này sẽ được ghi nhận, đặc biệt là phản ứng R4 có biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs đều âm đồng thời hàng rào năng lượng của TS4 (27,70 kcal/mol) là không quá lớn.

#### 4. Kết luận

Đường phản ứng của gốc tự do methyl với phân tử ethylamine được khảo sát đầy đủ bằng phương pháp phiếm hàm mật độ B3LYP/6-311++G(3df,2p). Các trạng thái chuyển tiếp cho 7 đường phản ứng tạo các sản phẩm khác nhau CH<sub>3</sub>CHNH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> và NH<sub>2</sub> đã được xác định với hàng rào năng lượng hoạt hóa tương ứng là 9,34; 9,90; 13,46; 27,70; 39,12; 45,82 và 69,34 kcal/mol. Cơ chế hình thành các sản phẩm đã được giải thích rõ ràng. Các dữ liệu đã chỉ ra rằng, đường phản ứng tách nguyên tử H từ ethylamine là thuận lợi hơn nhiều so với các đường phản ứng tách cả nhóm nguyên tử lớn NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, hay thế H trong NH<sub>2</sub>, thế cả nhóm NH<sub>2</sub> của ethylamine.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Lobo, V., et al., Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health. *Pharmacognosy Reviews*, 2010. 4(8): p. 118-126.
- [2] Phaniendra, A., D.B. Jestadi, and L. Periyasamy, Free Radicals: Properties, Sources, Targets, and Their Implication in Various Diseases. *Indian*

- Journal of Clinical Biochemistry*, 2015. 30(1): p. 11-26.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Peukert, S.L. 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. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013. 117(40): p. 10186-10195.
- [6] Poutsma, M.L., Extension of Structure-Reactivity Correlations for the Hydrogen Abstraction Reaction to the Methyl Radical and Comparison to the Chlorine Atom, Bromine Atom, and Hydroxyl Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016. 120(26): p. 4447-4454.
- [7] Shi, J., et al., Kinetic mechanisms of hydrogen abstraction reactions from methanol by methyl, triplet methylene and formyl radicals. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015. 1074: p. 73-82.
- [8] Peukert, S.L., et al., Direct Measurements of Rate Constants for the Reactions of CH<sub>3</sub> Radicals with C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at High Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013. 117(40): p. 10228-10238.
- [9] Sangwan, M., E.N. Chesnokov, and L.N. Krasnoperov, Reaction CH<sub>3</sub> + OH Studied over the 294–714 K Temperature and 1–100 bar Pressure Ranges. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012. 116(34): p. 8661-8670.
- [10] Tho, N.H. and N.X. Sang, Theoretical study of the addition and hydrogen abstraction reactions of methyl radical with formaldehyde and hydroxymethylene. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2018. 83: p. 10.
- [11] Carl, S.A. and J.N. Crowley, Sequential Two (Blue) Photon Absorption by NO<sub>2</sub> in the Presence of H<sub>2</sub> as a Source of OH in Pulsed Photolysis Kinetic Studies: Rate Constants for Reaction of OH with CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> at 295 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998. 102(42): p. 8131-8141.
- [12] Gray, P. and A. Jones, Methyl radical reactions with ethylamine and deuterated ethylamines.

- Transactions of the Faraday Society, 1966. 62(0): p. 112-119.
- [13] Brinton, R.K. and D.H. Volman, Decomposition of Di-t-butyl Peroxide and Kinetics of the Gas Phase Reaction of t-butoxy Radicals in the Presence of Ethylenimine. *The Journal of Chemical Physics*, 1952. 20(1): p. 25-28.
- [14] Brinton, R.K., The abstraction of hydrogen atoms from amines and related compounds. *Canadian Journal of Chemistry*, 1960. 38(8): p. 1339-1345.
- [15] M. J. Frisch, G.W.T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision C.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT., 2010.
- [16] Hatipoglu, A., et al., Photo-oxidative degradation of toluene in aqueous media by hydroxyl radicals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010. 215(1): p. 59-68.
- [17] Eren, B. and Y. Yalcin Gurkan, Possible reaction pathways of the lincomycin molecule according to the DFT calculation method. 2017, 2017. 82(3): p. 11.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 1993. 98(7): p. 5648-5652.
- [21] 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.
- [22] Hehre W. , R.L., Schleyer P. V. R. , and Pople J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. 1986, New York: Wiley.
- [23] Andersson, M.P. and P. Uvdal, New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- $\zeta$  Basis Set 6-311+G(d,p). *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. 109(12): p. 2937-2941.
- [24] Herzberg, G., *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, 1966, Van Nostrand: New York.
- [25] Sverdlov L.M., K.M.A., Krainov E. P., *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*, 1974, Wiley: New York.
- [26] Hirota, E., Anharmonic potential function and equilibrium structure of methane. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1979. 77(2): p. 213-221.
- [27] Kuchitsu, K., *Structure of Free Polyatomic Molecules*. 1998: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [28] Hamada, Y., et al., Molecular structural of the gauche and trans conformers of ethylamine as studies by gas electron diffraction. *Journal of Molecular Structure*, 1986. 146: p. 253-262.
- [29] 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>, March, 2018.

## Reaction Pathways of Methyl Radical and Ethylamine

Nguyen Huu Tho, Nguyen Xuan Sang

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

**Abstract:** The mechanisms for the reaction of methyl radical with ethylamine were determined by the density functional theory using the atomic structures of the reactants, transition states and products optimized at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level of theory. Seven transition states were identified for the production of  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2 + \text{CH}_4$  (TS1),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH} + \text{CH}_4$  (TS2),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_4$  (TS3),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3 + \text{H}$  (TS4),  $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2$  (TS5),  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{NH}_2$  (TS6) and  $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NH}_2$  (TS7) with the corresponding barriers, 9.34, 9.90, 13.46, 27.70, 39.12, 45.82 and 69.34 kcal/mol. Thermodynamics analysis and potential energy surface show that H-abstraction pathways took place easier than  $\text{NH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -abstractions, H-substitution of the  $\text{NH}_2$  group and  $\text{CH}_3$ -substitution in ethylamine. The H-abstraction in methylene group of ethylamine was the most favourable on the PES of this reaction system.

**Keywords:** Methyl, Ethylamine, B3LYP, transition states