



Nghiên cứu lý thuyết sự tạo thành Metan trong phản ứng của gốc Metyl với Propanol-2

Nguyễn Hữu Thọ^{1,*}, Nguyễn Võ Hiếu Liêm¹, Nguyễn Thị Huỳnh Như¹,
Nguyễn Thị Hồng¹, Ngô Võ Thạnh², Nguyễn Xuân Sáng¹

¹Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Phường 3, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường CDSP Gia Lai, 126 Lê Thánh Tôn, Thành phố Pleiku, Gia Lai, Việt Nam

Nhận ngày 28 tháng 8 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 06 tháng 9 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 9 năm 2018

Tóm tắt: Các đường phản ứng của gốc metyl với propanol-2 ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$) được nghiên cứu bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ tại mức B3LYP/6-311++G(3df,2p). Có bảy đường phản ứng để hình thành bảy hỗn hợp sản phẩm: $\text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$, $\text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{CHO}$, $\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2$, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH}_3 + \text{H}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{OH}$. Kết quả phân tích thông số nhiệt động và đường phản ứng cho thấy khí metan có thể được tạo ra từ ba đường phản ứng khác nhau. Sự tách nguyên tử H từ vị trí cacbon bậc 2 trong phân tử propanol-2 là hướng ưu tiên nhất của hệ phản ứng này.

Từ khóa: Metyl, propanol-2, B3LYP, trạng thái chuyển tiếp.

1. Đặt vấn đề

Trong hóa học của các quá trình đốt cháy các hợp chất hữu cơ, gốc tự do metyl (CH_3) là một trong những phân tử hoạt động được nghiên cứu rộng rãi. Sự khác biệt giữa gốc tự do metyl với các gốc tự do ankyt khác là khả năng ít bị phân hủy ở nhiệt độ cao [1-3]. Tương tự như etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), các đồng phân của propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) cũng có thể được tổng hợp từ con đường sinh khối và sử dụng như một loại nhiên liệu sinh học [4-6]. Gần đây, việc cần

thiết phải hạn chế sự gia tăng của các khí gây hiệu ứng nhà kính đối với môi trường đã thúc đẩy các nghiên cứu về quá trình đốt nhiên liệu tái tạo. Một số kết quả nghiên cứu cho thấy việc sử dụng ancol làm nhiên liệu cũng có thể ảnh hưởng đến sức khỏe con người bởi các sản phẩm phụ là andehit [7, 8]. Phản ứng của gốc tự do metyl với metanol, etanol đã được nghiên cứu nhiều, đầy đủ cả về lý thuyết và thực nghiệm [9-14], nhưng với propanol-2 còn rất hạn chế. Cho đến thời điểm này, qua khảo sát, chúng tôi chỉ tìm thấy một nghiên cứu thực nghiệm từ năm 1968 của P. Gray và A. A. Herod. Ở đó, các tác giả đã đưa ra hằng số tốc độ của phản ứng tạo thành CH_4 trong phạm vi nhiệt độ $135\text{-}250^\circ\text{C}$ [15]. Tuy vậy, cơ chế chi

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-983869335.

Email: nguyenhuutho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4781>

tiết của hệ phản ứng này vẫn chưa được đề cập, ngoài metan còn có các sản phẩm nào khác có thể sinh ra không vẫn chưa được hiểu đầy đủ. Trong nghiên cứu lý thuyết này, chúng tôi sẽ làm sáng tỏ những vấn đề trên thông qua việc khảo sát đầy đủ các đường phản ứng giữa gốc metyl và propanol-2 bằng phương pháp nghiên cứu lý thuyết phiếm hàm mật độ.

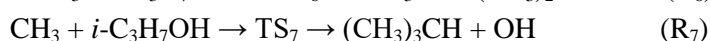
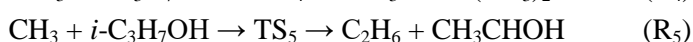
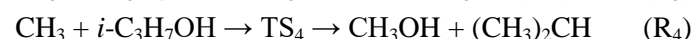
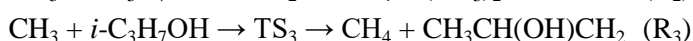
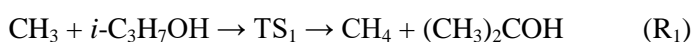
2. Phương pháp tính toán

Trong các phép tính hóa lượng tử bằng phương pháp phiếm hàm mật độ, phiếm hàm lai ghép dùng hàm trao đổi ba thông số của Becke và hàm tương quan của Yang với cộng sự [16-19] kết hợp với bộ hàm cơ sở Pople được sử dụng trong các tính toán này [20]. Tất cả các cấu trúc hình học của chất tham gia, trạng thái chuyển tiếp (TS) và chất sản phẩm đều được tối ưu tại mức B3LYP/6-311++G(3df,2p). 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 [21]. Các TS đều đảm bảo phải có một giá trị tần số dao động âm. Ngoài ra, để kiểm tra tính phù hợp của cấu trúc TS đối với quá trình tạo ra sản phẩm, việc tính toán tọa độ nội phản ứng (IRC - Intrinsic Reaction Coordinate) cũng được thực

hiện. Toàn bộ các tính toán trên được thực hiện trên phần mềm GAUSSIAN 09 [22].

3. Kết quả và thảo luận

Khi phân tử propanol-2 bị tấn công bởi gốc tự do metyl thì một nguyên tử H sẽ bị tách khỏi phân tử propanol-2 kết hợp với gốc metyl tạo thành metan. Sự tách một nguyên tử H này có thể xảy ra ở ba vị trí khác nhau. Nếu tách từ nguyên tử C bậc 2 trong propanol-2 ta có phản ứng R₁, nếu tách từ nhóm hydroxyl -OH ta có phản ứng R₂, và sự tách nguyên tử H từ nguyên tử C bậc 1 ta có phản ứng R₃. Nếu nhóm tách ra từ phân tử propanol-2 là nhóm hydroxyl sẽ cho phản ứng R₄ với sản phẩm là metanol. Nhóm metyl trong phân tử propanol-2 có khả năng tách ra sẽ cho ta sản phẩm etan trong phản ứng R₅. Ngoài các phản ứng tách R₁-R₅ được nêu ở trên, hệ phản ứng của gốc tự do metyl và propanol-2 cũng có thể tồn tại các đường phản ứng thế. Nếu gốc tự do metyl thế vào vị trí nguyên tử H trong nhóm hydroxyl -OH ta được đường phản ứng R₆ tạo ra metyl isopropyl ete, và nếu gốc tự do metyl thế vào cả nhóm hydroxyl -OH ta được sản phẩm là isobutan trong đường phản ứng R₇.

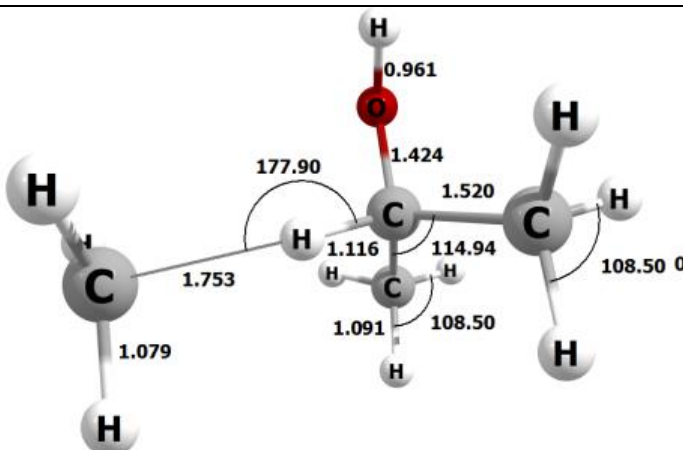
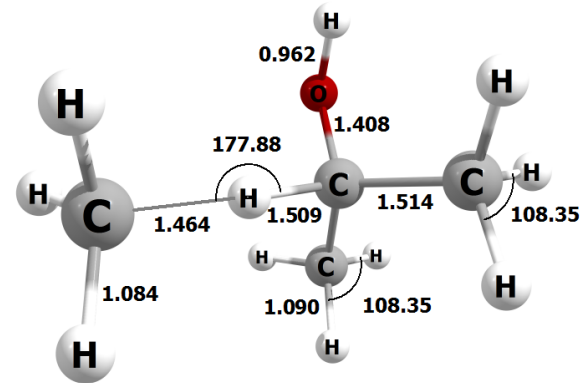
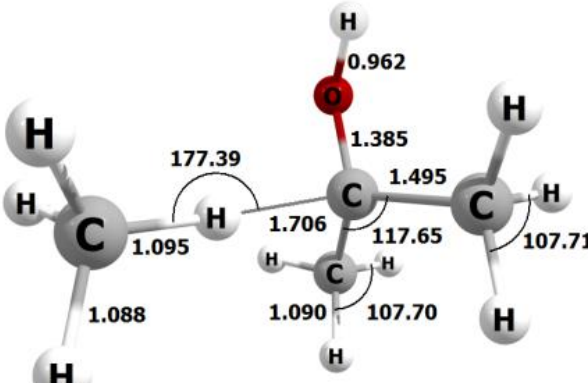


3.1. Cấu trúc hình học

Như trên đã phân tích, các TS đều được chúng tôi kiểm tra sự chính xác bằng việc phân tích IRC và tần số dao động. Điều này được minh họa qua TS₁ ở bảng 1. Rõ ràng TS₁ chỉ có 1 giá trị tần số dao động âm là -1430,5 phù hợp với điều kiện cần của một trạng thái chuyển

tiếp. Thông số hình học của một số cấu trúc có tọa độ nội bằng -0,991; 0,000 và 0,987 của đường phản ứng R₁ cho thấy cấu trúc TS₁ thực sự phù hợp với quá trình gốc metyl tấn công vào phân tử propanol-2 để hình thành sản phẩm CH₄ và (CH₃)₂COH.

Bảng 1. Tần số dao động của TS₁ và thông số hình học của một số cấu trúc tại các điểm tọa độ nội -0,991; 0,000 và 0,987 của R₁

Thông số cấu trúc	Tần số dao động của TS ₁
 <p>IRC = -0,991</p>	-1430,5; 15,2; 112,2; 114,2; 203,5; 237,0; 322,6; 341,9; 367,7; 418,8; 519,2; 525,1; 555,9; 819,2; 942,0; 979,6; 983,3; 1102,3; 1106,3; 1162,6; 1218,3; 1318,6; 1395,4; 1405,7; 1411,2; 1422,5; 1441,7; 1448,4; 1478,1; 1484,4; 1495,2; 1502,0; 3002,2; 3012,2; 3057,9; 3059,6; 3077,0; 3088,3; 3104,7; 3190,6; 3196,8; 3828,4
 <p>IRC = 0,000 (TS₁)</p>	
 <p>IRC = 0,987</p>	

Thông số hình học về độ dài và góc liên kết của các cấu trúc CH_3 , CH_4 , CH_3OH xác định theo thực nghiệm và lý thuyết được đưa ra ở bảng 2. Kết quả so sánh cho thấy có sự phù hợp rất tốt giữa các giá trị thực nghiệm với các tính toán lý thuyết của chúng tôi. Rõ ràng là phương pháp tính toán mà chúng tôi đã lựa chọn là hợp lý. Cấu trúc hình học của 7 trạng thái chuyển tiếp và $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ xác định bằng phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p), được trình bày ở hình 1. Từ sự phân tích hình học của các cấu trúc TS_1 , TS_2 , TS_3 có thể nhận thấy, trong các đường phản ứng tạo CH_4 , để hình thành các TS, gốc tự do metyl cùng với nguyên tử H chuẩn bị tách và nhóm X (X thay thế cho các nhóm $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$) ở vị trí gần như thẳng hàng với nhau, các góc liên kết $\text{CH}_3\text{-H-X}$ tương ứng lần lượt là $177,88^\circ$; $177,76^\circ$; $178,42^\circ$. Độ dài liên kết $(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$ sắp đứt và độ dài liên kết chuẩn

bị hình thành $\text{CH}_3\text{-OH}$ trong cấu trúc TS_4 có các giá trị tương ứng $1,881 \text{ \AA}$ và $1,858 \text{ \AA}$ cho thấy xu hướng tách rõ ràng của nhóm OH tạo ra metanol trong đường phản ứng R_4 . Trong TS_5 , liên kết $\text{CH}_3\text{CHOH-CH}_3$ bị kéo dài lên tới $1,971 \text{ \AA}$ so với ban đầu chỉ có $1,525 \text{ \AA}$ trong $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, còn khoảng cách $\text{CH}_3\cdots\text{CH}_3$ chuẩn bị hình thành phân tử etan có giá trị tương đối lớn $2,018 \text{ \AA}$. Ở TS_6 , liên kết sắp hình thành $\text{CH}_3\text{-OHCH}(\text{CH}_3)_2$ có giá trị $1,615 \text{ \AA}$, liên kết O-H bị kéo giãn lên $1,077 \text{ \AA}$ lớn hơn nhiều so với ban đầu chỉ là $0,961 \text{ \AA}$ trong phân tử $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, phù hợp với quá trình tách một nguyên tử H ở đường phản ứng R_6 . Đối với TS_7 , khoảng cách giữa nhóm $-\text{OH}$ và nhóm $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ bị kéo ra khá xa với độ lớn $2,034 \text{ \AA}$, trong khi đó khoảng cách $\text{CH}_3\cdots\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ chuẩn bị được hình thành là $2,241 \text{ \AA}$, phù hợp với sự quá trình sắp tách ra của nhóm $-\text{OH}$ tạo ra isobutan ở R_7 .

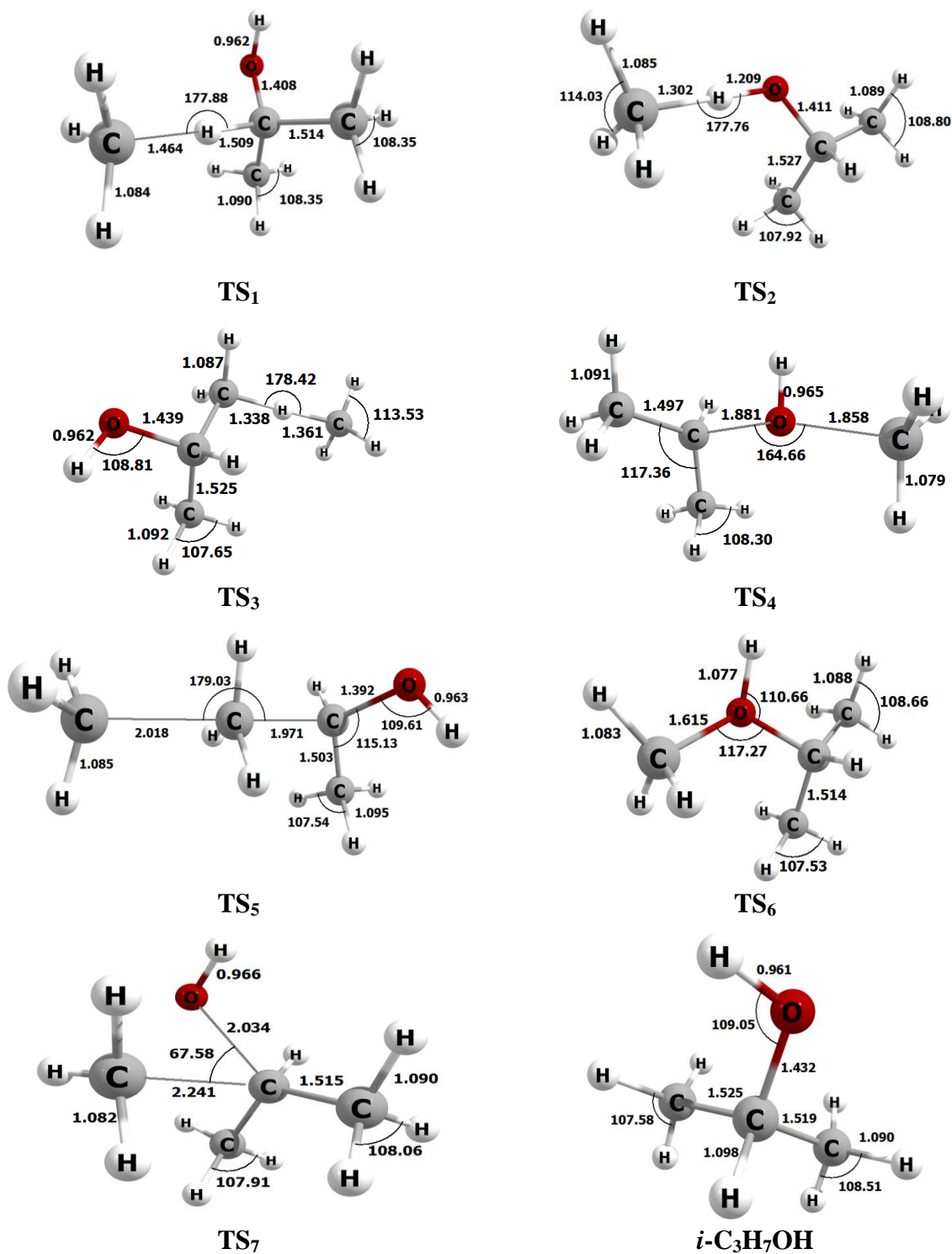
Bảng 2. Giá trị hình học của một số cấu trúc

Cấu trúc	Thực nghiệm	B3LYP/6-311++G(3df,2p)
CH_3	$d(\text{C-H}) = 1,079 \text{ \AA}$; $\angle(\text{HCH}) = 120,00^\circ$	$d(\text{C-H}) = 1,078 \text{ \AA}$; $\angle(\text{HCH}) = 120,00^\circ$
CH_4	$d(\text{C-H}) = 1,087 \text{ \AA}$; $\angle(\text{HCH}) = 109,47^\circ$	$d(\text{C-H}) = 1,088 \text{ \AA}$; $\angle(\text{HCH}) = 109,47^\circ$
CH_3OH	$d(\text{O-H}) = 0,956 \text{ \AA}$; $d(\text{C-O}) = 1,427 \text{ \AA}$; $d(\text{C-H}) = 1,096 \text{ \AA}$; $\angle(\text{HCH}) = 109,03^\circ$; $\angle(\text{COH}) = 108,87^\circ$	$d(\text{O-H}) = 0,959 \text{ \AA}$; $d(\text{C-O}) = 1,421 \text{ \AA}$; $d(\text{C-H}) = 1,094 \text{ \AA}$; $\angle(\text{HCH}) = 109,02^\circ$; $\angle(\text{COH}) = 109,03^\circ$

3.2. Giá trị nhiệt động và đường phản ứng

Các giá trị nhiệt động bao gồm biến thiên enthalpy, entropy và năng lượng Gibbs tính theo B3LYP/6-311++G(3df,2p) của 7 đường phản ứng được trình bày trong bảng 3. Các kết quả trên cho thấy sự phù hợp khá tốt về phương pháp tính toán hóa lượng tử của chúng tôi so với giá trị tính từ nhiệt hình thành thực nghiệm của tài liệu tham khảo [27]. Sai số khoảng 3 kcal/mol cho thấy phương pháp chúng tôi sử dụng có độ tin cậy chấp nhận được. Ở điều kiện

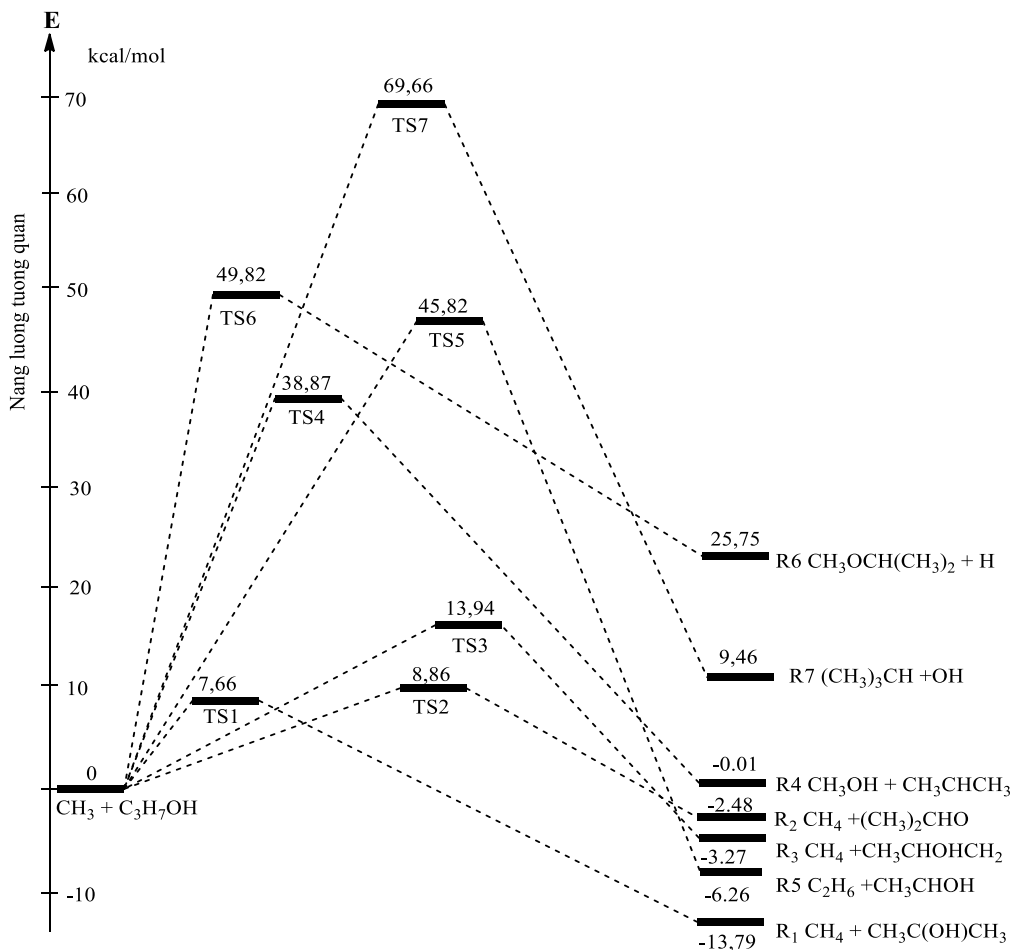
hiệt độ $298,15\text{K}$ và áp suất 1atm , các đường phản ứng tạo metan R_1 , R_2 , R_3 và đường R_5 có biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs âm nên có sự thuận lợi về mặt nhiệt động. Đặc biệt, phản ứng R_1 có biến thiên enthalpy ($-13,78 \text{ kcal/mol}$) và năng lượng tự do Gibbs ($-13,88 \text{ kcal/mol}$) âm nhất nên đây là phản ứng dễ xảy ra nhất về mặt nhiệt động. Ngược lại, các đường phản ứng R_6 và R_7 có biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs đều dương nên về mặt nhiệt động rất khó xảy ra ở điều kiện nêu trên.



Hình 1. Cấu trúc hình học tối ưu của các trạng thái chuyển tiếp và *i*-C₃H₇OH tính theo phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p), độ dài tính theo đơn vị (Å), góc tính theo (°).

Bảng 3. Thông số nhiệt động học của các đường phản ứng R₁ ÷ R₇

Phản ứng	Ký hiệu	$\Delta H_{298,15K}^{\circ}$ (kcal/mol)		$\Delta S_{298,15K}^{\circ}$ (cal/mol)	$\Delta G_{298,15K}^{\circ}$ (kcal/mol)
		Đã tính	Tham khảo [27]		
$\text{CH}_3 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$	R ₁	-13,78		0,35	-13,88
$\text{CH}_3 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{CH-O}$	R ₂	-2,75	0,90	-1,49	-2,30
$\text{CH}_3 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2$	R ₃	-3,14		1,02	-3,45
$\text{CH}_3 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}$	R ₄	0,03	3,64	9,53	-2,81
$\text{CH}_3 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHOH}$	R ₅	-6,63	-3,14	6,16	-8,46
$\text{CH}_3 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}$	R ₆	25,60	21,98	-10,62	28,76
$\text{CH}_3 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{OH}$	R ₇	9,19	6,76	-2,82	10,03



Hình 2. Các đường phản của hệ CH₃ + *i*-C₃H₇OH tính bằng phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p).

Các đường phản ứng của hệ $\text{CH}_3 + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ được trình bày rõ qua hình 2. Giá trị hàng rào năng lượng của các trạng thái chuyển tiếp tăng dần từ $\text{TS}_1 \div \text{TS}_7$ cho thấy xu hướng của các đường phản ứng $\text{R}_1 \div \text{R}_7$ giảm dần về mặt động học. Phản ứng R_1 có hàng rào năng lượng thấp nhất, đồng thời lại thuận lợi nhất về mặt nhiệt động như đã phân tích ở trên, cho thấy phản ứng R_1 có xu hướng chiếm ưu thế nhất. Năng lượng Gibbs và biến thiên enthalpy của R_2 và R_3 tương ứng là -2,30 kcal/mol, -2,75 kcal/mol và -3,45 kcal/mol, -3,14 kcal/mol. Phản ứng R_2 có năng lượng Gibbs và biến thiên enthalpy dương hơn không nhiều so với phản ứng R_3 nhưng lại có hàng rào năng lượng thấp hơn đáng kể, của TS_2 và TS_3 tương ứng là 8,86 kcal/mol và 13,94 kcal/mol, nên có thể ở đây yếu tố động học quyết định khả năng phản ứng và R_2 sẽ dễ xảy ra hơn R_3 nhưng cả hai đều chậm hơn so với R_1 . Vì vậy, khí metan chủ yếu được sinh ra từ phản ứng R_1 . Các phản ứng R_6 và R_7 có hàng rào năng lượng rất cao, năng lượng tương quan của TS_6 và TS_7 tương ứng là 49,82 kcal/mol và 69,66 kcal/mol, kết hợp với kết quả phân tích nhiệt động ở trên có thể kết luận khả năng xảy ra của các đường phản ứng này là rất kém. Phản ứng R_4 và R_5 dù có sự ủng hộ về mặt nhiệt động năng lượng Gibbs của các phản ứng R_4 và R_5 lần lượt là -2,81 kcal/mol và -8,46 kcal/mol nhưng hàng rào năng lượng cũng quá lớn nên chúng không thể xảy ra ở phạm vi nhiệt độ thấp. Kết luận trên của chúng tôi phù hợp với dữ kiện của P. Gray và A. A. Herod khi khảo sát thực nghiệm chỉ tìm thấy sản phẩm metan ở miền nhiệt độ 135-2500C.

4. Kết luận

Các đường phản ứng giữa gốc tự do metyl và phân tử propanol-2 đã được khảo sát một cách đầy đủ bởi phương pháp phiếm hàm mật độ có độ tin cậy cao B3LYP/6-311++G(3df,2p). Hàng rào năng lượng của bảy đường phản ứng $\text{R}_1 \div \text{R}_7$ lần lượt là 7,66; 8,86; 13,94; 38,87; 45,82; 49,82; 69,66 kcal/mol. Có ba đường phản ứng tách có thể tạo ra sản phẩm metan và đây cũng là các đường phản ứng thuận lợi nhất

trong phản ứng giữa gốc tự do metyl với phân tử propanol-2. Về mặt nhiệt động và động học, đường phản ứng thế không thuận lợi để xảy ra trong hệ phản ứng này.

Tài liệu tham khảo

- [1] I. R. Slagle, D. Sarzyński, and D. Gutman, "Kinetics of the reaction between methyl radicals and oxygen atoms between 294 and 900 K," *Journal of Physical Chemistry*, 1987.
- [2] L. Rutz, H. Bockhorn, and J. W. Bozzelli, "Methyl radical and shift reactions with aliphatic and aromatic hydrocarbons: Thermochemical properties, reaction paths and kinetic parameters," in *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 2004.
- [3] N. H. Tho and N. X. Sang, "Theoretical study of the addition and hydrogen abstraction reactions of methyl radical with formaldehyde and hydroxymethylene," *J. Serb. Chem. Soc.; OnLine First - OLF*, 2018.
- [4] D. Ferro-Costas et al., "The Influence of Multiple Conformations and Paths on Rate Constants and Product Branching Ratios. Thermal Decomposition of 1-Propanol Radicals," *Journal of Physical Chemistry A*, p. 4790–4800, 2018.
- [5] M. T. Holtzapple et al., "Biomass Conversion to Mixed Alcohol Fuels Using the MixAlco Process," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1999.
- [6] C. R. Shen and J. C. Liao, "Metabolic engineering of *Escherichia coli* for 1-butanol and 1-propanol production via the keto-acid pathways," *Metabolic Engineering*, 2008.
- [7] A. Frassoldati et al., "An experimental and kinetic modeling study of n-propanol and iso-propanol combustion," *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 2–16, 2010.
- [8] M. Z. Jacobson, "Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the United States," *Environmental Science and Technology*, 2007.
- [9] P. Gray and A. A. Herod, "Methyl radical reactions with ethanol and deuterated ethanols," *Transactions of the Faraday Society*, 1968.
- [10] Z. F. Xu, J. Park, and M. C. Lin, "Thermal decomposition of ethanol. III. A computational study of the kinetics and mechanism for the $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reaction," *Journal of Chemical Physics*, 2004.

- [11] N. H. Tho and D. T. Quang, “Nghiên cứu lý thuyết đường phản ứng của gốc methyl với etanol,” *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 56, no. 3, pp. 373–378, Jun. 2018.
- [12] N. H. Tho and N. X. Sang, “Kinetics of the Reaction of Methyl Radical with Methanol,” *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*; Vol 34 No 1DO - 10.25073/2588-1140/vnunst.4725, Mar. 2018.
- [13] T. W. Shannon and A. G. Harrison, “The reaction of methyl radicals with methyl alcohol,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 41, pp. 2455–2461, 1963.
- [14] S. L. Peukert and J. V. Michael, “High-temperature shock tube and modeling studies on the reactions of methanol with d-atoms and CH₃-radicals,” *Journal of Physical Chemistry A*, 2013.
- [15] P. Gray and A. A. Herod, “Methyl radical reactions with isopropanol and methanol, their ethers and their deuterated derivatives,” *Transactions of the Faraday Society*, 1968.
- [16] A. D. Becke, “Density functional thermochemistry. I. The effect of the exchange only gradient correction,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 96, p. 2155, 1992.
- [17] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, p. 9173, 1992.
- [18] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [19] W. Yang, R. G. Parr, and C. Lee, “Various functionals for the kinetic energy density of an atom or molecule,” *Physical Review A*, vol. 34 (6), pp. 4586–4590, 1986.
- [20] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. 1986.
- [21] M. P. Andersson 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*, vol. 109, pp. 2937–2941, 2005.
- [22] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J. R., M. Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, J. L. Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, T. Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, and Y. . et al. Honda, “Gaussian 09 Revision C.01, Gaussian Inc. Wallingford CT.,” Gaussian 09 Revision C.01. 2010.
- [23] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. 1966.
- [24] L. M. Sverdlov, M. A. Kovner, and E. P. Krainov, *Vibrational spectra of polyatomic molecules*. New York; Chichester; Jerusalem; London: Wiley; Israel Program for Scientific Translations, 1974.
- [25] E. Hirota, “Anharmonic potential function and equilibrium structure of methane,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 77, pp. 213–221, 1979.
- [26] P. Venkateswarlu and W. Gordy, “Methyl alcohol. II. Molecular structure,” *The Journal of Chemical Physics*, 1955.
- [27] E. . B. Goos 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> August-2018.

Theoretical Study of Methane Formation in the Reaction between Methyl Radical and Propanol-2

Nguyen Huu Tho¹, Nguyen Vo Hieu Liem¹, Nguyen Thi Huynh Nhu¹,
Nguyen Thi Hong¹, Ngo Vo Thanh², Nguyen Xuan Sang¹

¹Saigon University, 273 An Duong Vuong, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Gia Lai Junior College of Education, 126 Le Thanh Ton, Pleiku City, Gia Lai, Vietnam

Abstract: The reaction paths of the reaction between methyl radical and propanol-2 (*i*-C₃H₇OH) were investigated with the Density Functional Theory at B3LYP/6-311++G(3df,2p) level. There were seven reaction pathways which formed seven products including CH₄ + (CH₃)₂COH, CH₄ + (CH₃)₂CHO, CH₄ + CH₃CHOHCH₂, CH₃OH + CH₃CHCH₃, C₂H₆ + CH₃CHOH, (CH₃)₂CH-O-CH₃ + H and (CH₃)₃CH + OH. The analysis of the reaction paths and thermokinetic parameters shows that methane could be generated through three different paths. The removing of H-atom from secondary carbon atom in the propanol-2 molecule was the most favourable of these reaction paths.

Keywords: Methyl, propanol-2, B3LYP, transition state