

# Nghiên cứu cơ chế phản ứng nhiệt phân của gốc tự do furyl bằng phương pháp tính toán lượng tử

Nguyễn Thùy Dung Thi<sup>1</sup>, Mai Văn Thanh Tâm<sup>2,3</sup>, Huỳnh Kim Lâm<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ sinh học, Trường Đại học Quốc tế, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Viện Khoa học và Công nghệ Tính toán TP Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 18/7/2019; ngày chuyển phản biện 22/7/2019; ngày nhận phản biện 22/9/2019; ngày chấp nhận đăng 1/10/2019

## Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sử dụng phương pháp tính toán tổ hợp có độ chính xác cao CBS-QB3 để xây dựng cơ chế phản ứng nhiệt phân các gốc tự do của furan - thành phần quan trọng trong quá trình sản xuất nhiên liệu sinh học thế hệ hai từ lignocellulose/lignoxenuloza. Cơ chế phản ứng được làm rõ như sau: (i) Sự chuyển hóa giữa 2-furyl  $\rightleftharpoons$  3-furyl không thuận lợi do rào cản năng lượng lớn ( $63,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ở 0 K); (ii) 2-furyl có thể bị nhiệt phân thành 3 kênh sản phẩm với thứ tự thuận lợi về mặt nhiệt động là  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot + \text{HC}=\text{C}=\text{O}$  (P1) >  $\text{CO} + \text{c-C}_3\text{H}_3 \cdot$  (P2) >  $\text{CO} + \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2 \cdot$  (P3); (iii) 3-furyl chỉ nhiệt phân theo duy nhất một kênh sản phẩm P3. Các giá trị tính toán của các thông số nhiệt động học (ví dụ như nhiệt tạo thành, entropy, nhiệt dung riêng) trong khoảng nhiệt độ từ 298 đến 2.000 K cho thấy sự tương đồng với các số liệu đã được công bố rời rạc trước đó. Do đó, các kết quả tính toán về cơ chế và nhiệt động học có thể được sử dụng cho các nghiên cứu sâu hơn về mô hình hóa và mô phỏng động học các hệ phản ứng liên quan đến gốc tự do furyl cũng như công nghệ chuyển hóa lignocellulose/lignoxenuloza.

**Từ khóa:** gốc tự do furyl, lignocellulose, năng lượng sinh học, nhiệt phân.

**Chỉ số phân loại:** 1.4

## Đặt vấn đề

Các gốc tự do furyl là hợp chất trung gian quan trọng được tìm thấy trong quá trình nhiệt phân các hợp chất lignocellulose/lignoxenuloza, là loại hợp chất có tiềm năng sản xuất các sản phẩm nhiên liệu sinh học thế hệ hai [1-3]. Tuy có các ưu điểm thân thiện với môi trường như có thể thay thế nhiên liệu hóa thạch, cắt giảm lượng khí  $\text{CO}_2$  gây ra hiệu ứng nhà kính [4, 5], nhưng cho đến nay các sản phẩm nhiên liệu sinh học từ lignocellulosic vẫn chưa được thương mại hóa do quá trình sản xuất vẫn chưa được tối ưu hóa với nhiều trở ngại về mặt kỹ thuật sản xuất và chế biến. Vì thế, để giải quyết các vấn đề đó, việc xây dựng và mô phỏng cơ chế phản ứng chi tiết quá trình nhiệt phân của lignocellulose là cần thiết và quan trọng trong việc ứng dụng các loại hợp chất lignocellulose/lignoxenuloza tiềm năng này.

Nghiên cứu này tập trung tìm hiểu cơ chế phản ứng nhiệt phân của các gốc tự do furyl thông qua việc xây dựng bề mặt thế năng của phản ứng bằng phương pháp tính toán tổ hợp có độ chính xác cao CBS-QB3 với các lý do sau: *thứ nhất*, đây là quá trình trung gian trong quá trình nhiệt phân các lignocellulose, là tiền đề để mở rộng các nghiên cứu xây dựng cơ chế phản ứng cho toàn bộ quá trình nhiệt phân các phân tử lignocellulose; *thứ hai*, các gốc tự do furyl góp phần

vào việc hình thành các hydrocarbon/hidrocaarbon thơm đa vòng (PAH) là tác nhân gây nên ung thư phổi [6, 7]. Hiện nay, các nghiên cứu về phản ứng nhiệt phân đồng thời của 2 gốc tự do 2-furyl và 3-furyl vẫn chưa được làm rõ, dù cả hai chất này được tìm thấy có khả năng xuất hiện tỷ lệ mol như nhau trong quá trình nhiệt phân các chất có chứa vòng furan [8]. Tuy Poskrebyshev [9] đã công bố cơ chế nhiệt phân của gốc tự do 2-furyl dựa trên các phương pháp tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ (density functional theory), cơ chế nhiệt phân 3-furyl vẫn chưa được đề cập, và các thông số nhiệt động học tại các nhiệt độ khác nhau của các chất tham gia phản ứng cũng chưa được công bố. Vì vậy, trong nghiên cứu này ngoài việc tập trung vào phản ứng nhiệt phân của cả hai loại gốc tự do của furyl đồng thời trên cùng một bề mặt thế năng, chúng tôi còn tính toán các thông số ở nhiệt động học nhiệt tạo thành ( $\Delta_f H$ ), entropy ( $S(T)$ ), nhiệt dung riêng ( $C_p(T)$ ) ở khoảng nhiệt độ rộng từ 298 đến 2.000 K để phục vụ cho việc mô phỏng và mô hình hóa động học tại các điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau cho các phản ứng liên quan sau này, đặc biệt là trong công nghệ chế biến các lignocellulose. Đây sẽ là một bước đệm cần thiết cho sự phát triển việc tối ưu hóa công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học thế hệ hai với hiệu quả cao và an toàn cho sức khỏe con người.

\*Tác giả liên hệ: Email: hklam@hcmiu.edu.vn

# A theoretical study on reaction mechanism of thermal decomposition of furyl radicals

Thi D.T. Nguyen<sup>1</sup>, Tam V.-T. Mai<sup>2,3</sup>, Lam K. Huynh<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Biotechnology, International University, Vietnam National University, Ho Chi Minh city

<sup>2</sup>Institute for Computational Science and Technology, Ho Chi Minh city

<sup>3</sup>Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh city

Received 18 July 2019; accepted 1 October 2019

## Abstract:

This study presents the reaction mechanism of furyl decomposition, which plays an important role in the production of the second-generation biofuels from lignocellulosic feedstock. The reaction mechanism was explored using the highly accurate *ab initio* composite method CBS-QB3. It was found that (i) the conversion of 2-furyl  $\rightleftharpoons$  3-furyl was unfavorable due to its high energy barrier (63.9 kcal·mol<sup>-1</sup> at 0 K); (ii) 2-furyl could be decomposed in to three product channels in the increasing thermodynamically favorable order as C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> & •HC=C=O (P1) > CO & c-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>• (P2) > CO & HC≡C-CH<sub>2</sub>• (P3); and (iii) 3-furyl only decomposed to P3 products. The calculated thermodynamic properties (such as heat of formation, entropy, heat capacity) for the temperature range of 298-2,000 K were in good agreement with the limited and scattered literature data; therefore, the calculated data could be used for further study in modelling and simulation of furyl-related system as well as the lignocellulosic bioconversion technology.

**Keywords:** biofuel, furyl radical, lignocellulose, thermal decomposition.

**Classification number:** 1.4

## Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Các tính toán cấu trúc điện tử dùng trong nghiên cứu này được thực hiện bằng gói phần mềm Gaussian 09 [10]. Với độ lệch tiêu chuẩn so với kết quả thực nghiệm là 1,0 kcal·mol<sup>-1</sup> [11], phương pháp tính toán tổ hợp CBS-QB3 được sử dụng để xây dựng cơ chế phản ứng (hay bề mặt thế năng) cho các phản ứng phân hủy gốc tự do furyl. Đối với các kênh phản ứng phức tạp, các tính toán đường phản ứng nội (Intrinsic reaction path - IRC) [12, 13] được thực hiện để xác nhận trạng thái chuyển tiếp mong muốn bằng cách

tính toán đường phản ứng cực tiểu (minimum energy path - MEP) từ trạng thái chuyển tiếp qua sản phẩm và chất phản ứng. Cấu trúc sử dụng để xây dựng cơ chế phản ứng là cấu trúc có mức năng lượng thấp nhất cũng như được xác nhận bản chất bằng phân tích các tần số dao động tính toán (ví dụ như không có tần số âm cho chất phản ứng, sản phẩm và chất trung gian trong khi chỉ có một tần số âm cho trạng thái chuyển tiếp). Ngoài ra, các tính toán được đảm bảo cho các kết quả tin cậy qua 2 yếu tố sau: (i) các tính toán không bị spin contamination thể hiện qua việc thông số kỳ vọng spin  $\langle S^2 \rangle$  không lệch quá 10% so với giá trị lý tưởng là 0,75 cho các gốc tự do trong bài [11] và (ii) giá trị T1 diagnostic [14] trong tính toán ở phương pháp CCSD(T) không vượt quá giá trị cho phép (cụ thể là 0,020 cho các chất có độ bội spin (spin multiplicity) là 1 (singlet) và 0,044 cho các chất có độ bội spin là 2 (doublet) [15]. Đối với các tính toán thông số  $\langle S^2 \rangle$  vượt ngoài giá trị chuẩn sẽ được tính toán lại bằng phương pháp (RO)CBS-QB3 [16], là phương pháp cải tiến từ CBS-QB3, trong đó vấn đề spin contaminant được loại bỏ trong tính toán.

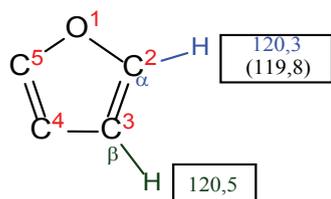
Dựa trên các dữ liệu cấu trúc điện tử đã tính toán ở bước trên, các thông số nhiệt động của chất tham gia, chất trung gian, sản phẩm và trạng thái chuyển tiếp có mặt trong phản ứng cũng được tính toán ở khoảng nhiệt độ rộng từ 298 đến 2.000 K thông qua phần mềm Multi-Species Multi-Channel (MSMC) [17]. Cụ thể là nhiệt tạo thành ( $\Delta_f H$ ) được tính bằng phương pháp nguyên tử hóa [18-20] theo phương pháp được Curtiss và cộng sự [19] đề nghị, còn các thông số entropy ( $S(T)$ ) và nhiệt dung riêng ( $C_p(T)$ ) được tính toán sử dụng phương pháp cơ học thống kê [21]. Hơn nữa, các dao động xoay quanh liên kết đơn với tần số nhỏ tương ứng với hiệu ứng chắn nội phân tử (hindered internal rotation - HIR) cũng được phân tích và tính toán hiệu chỉnh để thu được các thông số nhiệt động học chính xác, cụ thể về quy trình tính toán được trình bày trong nghiên cứu của Mai và cộng sự [22].

## Kết quả và bàn luận

### Sự hình thành của 2-furyl và 3-furyl

Gốc tự do 2-furyl và 3-furyl được tạo thành từ phản ứng tách hydro ở vị trí C<sub>α</sub> và C<sub>β</sub> của vòng furan, thành phần không thể thiếu trong các phản ứng phân hủy các hợp chất lignocellulose (hình 1). Do đó, năng lượng liên kết hóa học (Bond dissociation energies - BDE<sub>298K</sub>) của hai liên kết C-H đã đề cập ở trên được tính toán để đánh giá khả năng hình thành 2-furyl và 3-furyl trong điều kiện phản ứng đồng phân ly. Kết quả cho thấy, giá trị BDE<sub>298K</sub> của C<sub>α</sub>-H và C<sub>β</sub>-H gần bằng nhau, lần lượt là 120,3 kcal·mol<sup>-1</sup> và 120,5 kcal·mol<sup>-1</sup>. Điều này phần nào lý giải cho việc 2-furyl và 3-furyl có tỷ lệ mol như nhau trong quá trình nhiệt phân vòng furan [8]. Với lý do đó, cả hai gốc tự do này đóng vai trò như nhau trong cơ chế nhiệt phân của hợp chất có mặt vòng furan. Vì vậy,

phản ứng nhiệt phân của cả hai chất 2-furyl và 3-furyl được nghiên cứu đồng thời để có được độ chính xác và mô phỏng giống thực tế. Ngoài ra, giá trị tính toán  $BDE_{298K}$  của liên kết C-H bằng phương pháp CBS-QB3 gần với giá trị thực nghiệm (độ chênh lệch nhỏ hơn  $0,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  so với giá trị thực nghiệm được báo cáo bởi Vogelhubes và cộng sự [23]) cho thấy phương pháp CBS-QB3 là đáng tin cậy trong việc tính toán hệ phản ứng furyl này.



**Hình 1.** Cấu trúc phân tử và năng lượng liên kết C-H (Bond dissociation energies, đơn vị:  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tại 298 K (được đóng khung) của furan, tính toán bằng phương pháp CBS-QB3, kèm chỉ số thực nghiệm (trong ngoặc) được công bố bởi Vogelhubes và cộng sự [23].

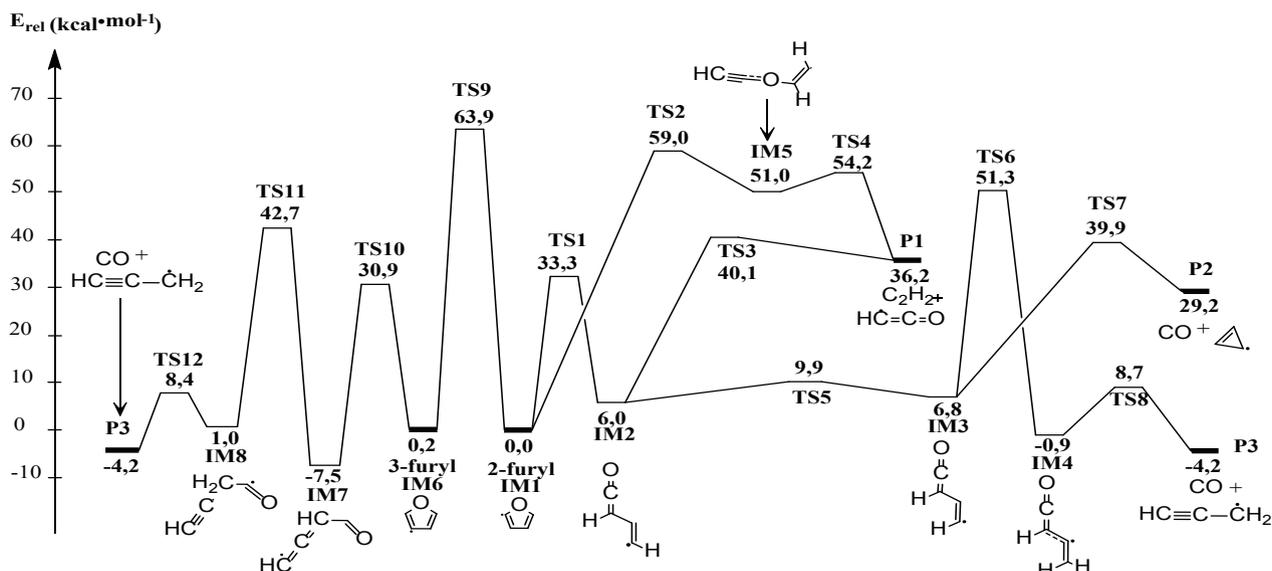
### Quá trình nhiệt phân của các gốc tự do furyl

Để tìm hiểu cơ chế phản ứng, bề mặt thế năng chi tiết của phản ứng nhiệt phân các gốc tự do 2-furyl và 3-furyl đã được xây dựng chi tiết với phương pháp tính toán tổ hợp có độ chính xác cao CBS-QB3 (hình 2). Kết quả thu được cho thấy, phản ứng có thể xảy ra theo 5 hướng từ 2 chất phản ứng ban đầu (2-furyl và 3-furyl) với 6 chất trung gian (intermediate - IM) qua 12 trạng thái chuyển tiếp (transition state - TS) và cho ra 3 kênh sản phẩm chính bao gồm **P1** ( $\text{C}_2\text{H}_2 + \cdot\text{HC}=\text{C}=\text{O}$ ), **P2** ( $\text{CO} + \text{c-C}_3\text{H}_3\cdot$ ) và **P3** ( $\text{CO} +$

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\cdot$ ).

Như đã đề cập ở trên, 2-furyl và 3-furyl là 2 sản phẩm đồng phân từ các phản ứng phân ly liên kết C-H từ vòng furan, do đó, sự chuyển hóa qua lại của 2 gốc tự do này cũng cần được quan tâm và lưu ý. Quan sát bề mặt thế năng (hình 2), phản ứng đồng phân hóa 2-furyl  $\rightleftharpoons$  3-furyl thông qua trạng thái chuyển tiếp **TS9** với năng lượng rào cản cao nhất so với các năng lượng rào cản khác trong hệ ( $63,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), do đó phản ứng đồng phân này không đóng vai trò quan trọng trong cơ chế phân hủy. Như vậy, 2 gốc tự do này sẽ có xu hướng dễ phân ly thành các phân tử nhỏ hơn và không chuyển hóa qua lại cho nhau. Mỗi gốc tự do sẽ có cơ chế phân hủy khác nhau dựa trên sự khác biệt về cấu trúc, cụ thể sẽ được trình bày dưới đây.

Đối với 2-furyl, quá trình phân hủy sẽ bắt đầu bằng phản ứng mở vòng tại liên kết O1-C5 chuyển hóa thành **IM2** hoặc tại liên kết C3-C4 và chuyển hóa thành **IM5**. Đối với trường hợp 2-furyl  $\rightarrow$  **IM5**, sau khi hình thành, do **IM5** kém bền sẽ nhanh chóng phân hủy thành **P1**:  $\text{C}_2\text{H}_2$  và  $\cdot\text{HC}=\text{C}=\text{O}$  thông qua **TS4** với năng lượng rào cản rất thấp ( $3,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Cơ chế nhiệt phân của 2-furyl sau khi chuyển hóa thành **IM2** có phần phức tạp hơn. **IM2** có thể trực tiếp phân tách thành kênh sản phẩm **P1** với năng lượng rào cản tương đối cao  $34,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  hoặc có thể chuyển thành các kênh sản phẩm **P2** và **P3** sau khi **IM2** đồng phân hóa thành **IM3**. Với năng lượng rào cản thấp ( $3,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), phản ứng đồng phân hóa giữa **IM2** và **IM3** dự đoán sẽ là phản ứng thuận nghịch. **IM3** sau đó sẽ trực tiếp tạo ra **P2**: CO và  $\text{c-C}_3\text{H}_3$  (2-cyclopropen-1-yl) qua phản ứng gãy mạch C2-C3 với năng lượng rào cản  $33,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sự hình thành kênh sản phẩm **P3**:  $\text{CO} + \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\cdot$  có phần khó khăn hơn, thông qua sự chuyển



**Hình 2.** Cơ chế phản ứng (hay bề mặt thế năng) của quá trình nhiệt phân gốc tự do furyl ở 0 K, bao gồm hiệu chỉnh năng lượng điểm 0 (ZPE correction), được tính toán bằng phương pháp CBS-QB3. Các số liệu được biểu diễn trên hình là năng lượng tương đối (ký hiệu:  $E_{\text{rel}}$  đơn vị:  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) của các chất so với gốc tự do 2-furyl.

dịch electron độc thân từ C4 sang C3 tạo thành **IM4** với năng lượng rào cản khá cao 44,5 kcal·mol<sup>-1</sup>, sau đó là **IM4** phân hủy và tạo ra **P3**. Dựa trên kết quả thu được, trường hợp đứt mạch O1-C5 và chuyển hóa thành **IM2** sẽ được ưu tiên hơn về mặt nhiệt động học so với trường hợp còn lại với các lý do sau: sự chuyển hóa từ 2-furyl → **IM2** qua **TS1** có năng lượng rào cản (33,3 kcal·mol<sup>-1</sup>) thấp hơn so với phản ứng 2-furyl → **IM5** qua **TS2** (59,0 kcal·mol<sup>-1</sup>), ngoài ra, năng lượng tương đối của **IM2** cũng thấp hơn so với **IM5** (lần lượt là 6,0 kcal·mol<sup>-1</sup> và 51,0 kcal·mol<sup>-1</sup>) cho thấy **IM2** có cấu trúc bền hơn **IM5** về mặt năng lượng.

Mặt khác, phản ứng nhiệt phân từ 3-furyl có phần đơn giản hơn rất nhiều so với 2-furyl. Kết quả từ bề mặt thế năng cho thấy, 3-furyl chỉ nhiệt phân thành duy nhất một sản phẩm là **P3** thông qua sự chuyển hóa thành các chất trung gian **IM7** và **IM8** với năng lượng rào cản lần lượt là 30,7 kcal·mol<sup>-1</sup> và 50,3 kcal·mol<sup>-1</sup>, và kết thúc bằng sự cắt mạch C2-C3 của **IM8**.

Nhìn chung, trong số 3 kênh sản phẩm được tìm thấy, kênh tạo ra **P3** là quá trình duy nhất tỏa nhiệt xét về mặt nhiệt động học, trong khi các kênh hình thành **P1** và **P2** đều là quá trình thu nhiệt. Tuy nhiên, nếu xét đến các khía cạnh về năng lượng rào cản, kênh **P3** là kênh sản phẩm khó hình thành do đường đi phức tạp, thông qua nhiều trung gian và năng lượng rào cản tương đối cao trong quá trình, trên 50 kcal·mol<sup>-1</sup>. Ngoài ra, trong các kênh sản phẩm tìm được, **P2** và **P3** có sự tạo thành của carbon monoxide CO thích hợp để dùng làm nguyên liệu điều chế khí tổng hợp (syngas), phục vụ cho sản xuất năng lượng. Để có kết luận khái quát và chi tiết hơn, nghiên cứu về động học cũng như mô hình hóa chi tiết cho hệ phản ứng này cần được tiến hành để có những kết luận cụ thể ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau.

### Đánh giá phương pháp CBS-QB3

Để đánh giá độ tin cậy của phương pháp CBS-QB3, các phân tích về T1 diagnostic và spin contaminant đã được thực hiện cho toàn bộ các chất có liên quan trong hệ phản ứng. Kết quả cho thấy, đa số các TS đều có T1 diagnostics < 0,044, ngoại trừ **TS1** (T1 = 0,046) và **TS2** (T1 = 0,0485). Tuy nhiên, giá trị T1 của **TS1** chỉ lớn hơn giá trị giới hạn khoảng 4,5% nên trong khuôn khổ nào đó có thể chấp nhận được; và **TS2** có rào cản năng lượng khá lớn (~ 59,0 kcal·mol<sup>-1</sup>) nên **TS2** được dự đoán sẽ không ảnh hưởng nhiều đến quá trình nhiệt phân 2-furyl → **P1**. Do đó, việc đạt được giá trị chính xác của **TS2** trong trường hợp này ít có ý nghĩa trong quá trình nhiệt phân 2-furyl. Ngoài ra, khi phân tích có 4 chất (**IM7**, **TS1**, **TS2** và **TS8**) được cho rằng có spin contaminant do giá trị ⟨S<sup>2</sup>⟩ lệch quá 10% so với giá trị chuẩn. Sau khi tính toán lại cấu trúc điện tử bằng phương pháp ROCBS-QB3, so sánh kết quả tính toán được, độ lệch năng lượng của 2 phương pháp CBS-QB3 và ROCBS-QB3 của cả 4 chất trên trong khoảng 1 kcal·mol<sup>-1</sup> (lần lượt là 0,77; 1,11; 0,75; 0,11 kcal·mol<sup>-1</sup> cho các chất **IM7**, **TS1**,

**TS2** và **TS8**). Do đó, có thể kết luận rằng kết hợp phương pháp ROCBS-QB3 (cho 4 chất nêu trên) và CBS-QB3 (cho các chất còn lại) sử dụng trong nghiên cứu này là đáng tin cậy.

### Các thông số nhiệt động học

Các thông số nhiệt động học của các chất tham gia phản ứng (cụ thể là các chất phản ứng, sản phẩm, hợp chất trung gian và trạng thái chuyển tiếp) đóng vai trò quan trọng trong việc mô tả cơ chế của phản ứng hóa học qua các phương pháp mô phỏng và mô hình hóa dựa trên các tính toán về động lực học như hằng số tốc độ phản ứng, hằng số cân bằng, phân bố sản phẩm ở các điều kiện phản ứng khác nhau. Hiện nay, dữ liệu nhiệt động học của hệ phản ứng này chưa được công bố đầy đủ (ví dụ, cho khoảng nhiệt độ 298-2.000 K) cho tất cả các chất tham gia phản ứng, đặc biệt là các chất trung gian và các trạng thái chuyển tiếp. Do đó, ở nghiên cứu này, các thông số nhiệt động học như nhiệt tạo thành ( $\Delta_f H$ ), entropy ( $S(T)$ ) và nhiệt dung riêng ( $C_p(T)$ ) của các phân tử có mặt trong quá trình nhiệt phân gốc tự do furyl được tính toán ở các khoảng nhiệt độ rộng từ 298 đến 2.000 K (bảng 1). Đồng thời, các thông số nhiệt động học của một vài chất phổ biến có sẵn trên Webbook NIST [24], cơ sở dữ liệu nhiệt động học của Burcat và Ruscic [25] và các công bố khoa học trước đó [8, 9] cũng được liệt kê trong bảng 1 nhằm đối chiếu với các giá trị đã được tính toán ở phương pháp CBS-QB3 trong nghiên cứu này. Các giá trị MAD (Mean absolute deviation - độ lệch tuyệt đối trung bình) và RMSD (Root mean square deviation - độ lệch bình phương trung bình) giữa các giá trị được tính toán trong nghiên cứu này và các dữ liệu có sẵn được dùng để đánh giá độ tương đồng và độ tin cậy của phương pháp đã dùng trong nghiên cứu. Khi so sánh thông số  $\Delta_f H(298K)$  với các kết quả đã được công bố của Poskrebyshv [9] với cùng phương pháp nguyên tử hóa, giá trị MAD và RMSD thu được lần lượt là 0,6 và 0,8 kcal·mol<sup>-1</sup> cho thấy, có độ tương đồng giữa hai kết quả nghiên cứu (bảng 1). Đồng thời, giá trị  $\Delta_f H(298K)$  tính bằng phương pháp nguyên tử hóa của chúng tôi cũng có kết quả gần với giá trị  $\Delta_f H(298K)$  mà nhóm nghiên cứu của Poskrebyshv tính toán với độ lệch 0,3 kcal·mol<sup>-1</sup> (phân tử 2-furyl) và 0,1 kcal·mol<sup>-1</sup> (phân tử 3-furyl). Độ chênh lệch lớn nhất giữa các giá trị  $C_p(T)$  được tính toán trong nghiên cứu này với các giá trị từ dữ liệu cơ sở NIST [24], Burcat và Ruscic [25], Tian và cộng sự [8] lần lượt là 0,8; 1,9; 0,1 cal·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. Hơn nữa, đa số các số MAD và RMSD đều nằm trong khoảng 1 kcal·mol<sup>-1</sup>. Các kết quả so sánh nêu trên cho thấy, các thông số nhiệt động học được tính toán trong nghiên cứu này khá trùng khớp với các thông số có sẵn và đã được công bố trước đây. Điều này chứng tỏ các thông số đã được tính toán có độ tin cậy cao và phù hợp để đưa vào sử dụng cho các tính toán khác, đặc biệt là dùng cho các tính toán động học chi tiết (như phân bố sản phẩm, hằng số tốc độ phản ứng...).

**Bảng 1. Các thông số nhiệt động học các chất có mặt trong quá trình nhiệt phân gốc tự do furyl với các dữ liệu có sẵn. Đơn vị: kcal·mol<sup>-1</sup> cho  $\Delta_f H(298\text{ K})$  và cal·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> cho  $S(298\text{ K})$  và  $C_p(T)$ .**

| Chất                                 | Dữ liệu                     | $\Delta_f H(298\text{ K})$ | $S(298\text{ K})$ | $C_p(T)$ |       |       |       |       |       |         |         |         |
|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|
|                                      |                             |                            |                   | 298 K    | 300 K | 400 K | 500 K | 600 K | 800 K | 1.000 K | 1.500 K | 2.000 K |
| 2-furyl                              | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 60,6                       | 66,6              | 66,7     | 15,2  | 15,3  | 20,0  | 23,9  | 27,0  | 31,3    | 34,1    | 38,2    |
|                                      | Tian <sup>e</sup>           | 59,0                       | 66,5              | -        | 15,1  | -     | 20,1  | 23,9  | 27,0  | 31,3    | 34,2    | 38,2    |
|                                      | Poskrebyshv <sup>f</sup>    | 61,8*<br>60,4**            | -                 | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
| 3-furyl                              | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 60,8                       | 66,4              | 66,5     | 15,0  | 15,1  | 19,9  | 23,8  | 26,9  | 31,2    | 34,1    | 38,2    |
|                                      | Tian <sup>e</sup>           | 59,2                       | 66,3              | -        | 15,0  | -     | 19,9  | 23,8  | 26,9  | 31,2    | 34,1    | 38,1    |
|                                      | Poskrebyshv <sup>f</sup>    | 62,2*<br>60,7**            | -                 | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>        | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 56,1                       | 48,0              | 48,0     | 10,3  | 10,3  | 11,8  | 12,9  | 13,7  | 15,0    | 16,0    | 17,8    |
|                                      | Burcat <sup>a</sup>         | 54,5                       | 48,0              | 48,1     | 10,5  | 10,6  | 12,0  | 13,1  | 13,9  | 15,2    | 16,2    | 18,1    |
|                                      | ATcT <sup>b</sup>           | 54,6                       | -                 | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
|                                      | NIST <sup>c</sup>           | 54,2                       | 48,0              | 48,0     | 10,5  | 10,6  | 12,1  | 13,1  | 13,9  | 15,2    | 16,3    | 18,3    |
|                                      | Poskrebyshv <sup>f</sup>    | 56,3                       | 47,6              | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
| •HC=C=O (P1)                         | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 42,8                       | 58,9              | 59,0     | 11,9  | 11,9  | 13,0  | 13,9  | 14,6  | 15,7    | 16,6    | 17,9    |
|                                      | Burcat <sup>a</sup>         | 42,6                       | 58,9              | 59,0     | 11,9  | 12,0  | 13,3  | 14,2  | 14,9  | 16,1    | 16,9    | 18,3    |
|                                      | Poskrebyshv <sup>f</sup>    | 42,4*<br>41,0**            | -                 | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
| c-C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (P2) | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 118,4                      | 60,5              | 60,6     | 12,2  | 12,3  | 15,3  | 17,7  | 19,6  | 22,3    | 24,3    | 27,4    |
|                                      | Burcat <sup>a</sup>         | 116,6                      | 55,6              | 55,7     | 12,1  | 12,1  | 14,5  | 17,4  | 19,5  | 22,2    | 24,2    | 27,2    |
|                                      | ATcT <sup>b</sup>           | 116,3                      | -                 | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
|                                      | Poskrebyshv <sup>f</sup>    | 118,6*                     | -                 | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
| HC≡C-CH <sub>2</sub> • (P3)          | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 85,4                       | 60,9              | 61,0     | 14,9  | 15,0  | 17,3  | 19,0  | 20,4  | 22,7    | 24,4    | 27,3    |
|                                      | Burcat <sup>a</sup>         | 84,0                       | 61,3              | 61,4     | 15,5  | 15,6  | 17,8  | 19,6  | 20,9  | 23,1    | 24,8    | 27,5    |
| CO                                   | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | -26,7                      | 47,3              | 47,4     | 7,0   | 7,0   | 7,0   | 7,1   | 7,2   | 7,6     | 7,9     | 8,3     |
|                                      | Burcat <sup>a</sup>         | -26,4                      | 47,2              | 47,3     | 7,0   | 7,0   | 7,0   | 7,1   | 7,3   | 7,6     | 7,9     | 8,4     |
|                                      | ATcT <sup>b</sup>           | -26,4                      | -                 | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
|                                      | NIST <sup>c</sup>           | -26,4                      | 47,2              | 47,3     | 7,0   | 7,0   | 7,0   | 7,1   | 7,3   | 7,6     | 7,9     | 8,4     |
|                                      | Poskrebyshv <sup>f</sup>    | -26,9*                     | 47,2              | -        | -     | -     | -     | -     | -     | -       | -       | -       |
| IM2                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 67,8                       | 73,5              | 20,8     | 20,8  | 24,4  | 27,1  | 29,2  | 32,4  | 34,6    | 38,0    | 39,8    |
| IM3                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 68,6                       | 73,9              | 21,1     | 21,1  | 24,6  | 27,2  | 29,2  | 32,2  | 34,4    | 37,8    | 39,6    |
| IM4                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 60,7                       | 78,0              | 20,0     | 20,0  | 23,4  | 26,1  | 28,2  | 31,6  | 34,0    | 37,7    | 39,5    |
| IM5                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 112,9                      | 76,3              | 22,4     | 22,5  | 25,8  | 28,2  | 29,9  | 32,6  | 34,6    | 37,8    | 39,5    |
| IM7                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 54,2                       | 72,9              | 20,4     | 20,5  | 24,2  | 27,0  | 29,3  | 32,7  | 35,1    | 38,7    | 40,4    |
| IM8                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 62,9                       | 79,0              | 19,8     | 19,9  | 23,0  | 25,6  | 27,7  | 31,1  | 33,5    | 37,3    | 39,3    |
| TS1                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 94,3                       | 69,0              | 17,6     | 17,7  | 21,7  | 24,8  | 27,2  | 30,6  | 33,0    | 36,6    | 38,5    |
| TS2                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 120,0                      | 69,6              | 18,3     | 18,4  | 22,4  | 25,3  | 27,6  | 30,8  | 33,1    | 36,6    | 38,5    |
| TS3                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 102,1                      | 78,2              | 21,7     | 21,7  | 24,9  | 27,1  | 28,8  | 31,4  | 33,4    | 36,6    | 38,4    |
| TS4                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 116,2                      | 74,8              | 20,2     | 20,3  | 23,6  | 26,1  | 28,0  | 30,9  | 33,1    | 36,5    | 38,4    |
| TS5                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 71,5                       | 73,4              | 19,1     | 19,2  | 22,5  | 25,2  | 27,3  | 30,5  | 32,9    | 36,5    | 38,4    |
| TS6                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 113,1                      | 74,8              | 20,4     | 20,5  | 23,7  | 26,2  | 28,3  | 31,4  | 33,7    | 37,2    | 38,9    |
| TS7                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 101,4                      | 72,8              | 19,3     | 19,4  | 22,8  | 25,6  | 27,7  | 30,9  | 33,2    | 36,7    | 38,6    |
| TS8                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 70,7                       | 77,8              | 20,6     | 20,7  | 23,7  | 26,0  | 27,9  | 30,9  | 33,1    | 36,6    | 38,5    |
| TS9                                  | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 124,6                      | 67,9              | 15,9     | 16,0  | 20,3  | 23,9  | 26,7  | 30,7  | 33,4    | 37,1    | 38,8    |
| TS10                                 | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 91,7                       | 68,0              | 16,3     | 16,3  | 20,5  | 23,9  | 26,5  | 30,3  | 32,8    | 36,6    | 38,5    |
| TS11                                 | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 104,1                      | 72,9              | 18,8     | 18,9  | 22,5  | 25,3  | 27,6  | 31,0  | 33,5    | 37,0    | 38,8    |
| TS12                                 | Nghiên cứu này <sup>d</sup> | 70,3                       | 78,4              | 20,3     | 20,4  | 23,4  | 25,8  | 27,7  | 30,7  | 32,9    | 36,5    | 38,4    |

<sup>a</sup>Giá trị từ dữ liệu cơ sở Burcat, <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html> (thời gian truy cập: tháng 6/2017) [25].

<sup>b</sup>Giá trị từ Active Thermochemical Tables (ATcT) phiên bản 1.122 của Thermochemical Network, <http://atct.anl.gov> (thời gian truy cập: tháng 6/2017).

<sup>c</sup>Giá trị từ NIST chemistry webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (thời gian truy cập: tháng 6/2017) [24].

<sup>d</sup>Giá trị được tính bằng phương pháp CBS-QB3 trong nghiên cứu này.

<sup>e</sup>Tian (2011) [8].

<sup>f</sup>: các giá trị được tính từ phương pháp nguyên tử hóa, \*\*: giá trị tính bằng phương pháp isodesmic.

## Kết luận

Cơ chế phản ứng nhiệt phân của các gốc tự do 2-furyl và 3-furyl được nghiên cứu chi tiết sử dụng phương pháp tính toán tổ hợp có độ chính xác cao CBS-QB3 với các điểm chính sau:

(i) Sự chuyển hóa giữa 2-furyl  $\rightleftharpoons$  3-furyl xảy ra không thuận lợi do năng lượng rào cản lớn, các gốc tự do có xu hướng phân hủy thành các chất nhỏ hơn.

(ii) Gốc tự do 2-furyl bị nhiệt phân theo 3 kênh sản phẩm với thứ tự ưu tiên về mặt nhiệt động học là  $C_2H_2$  &  $\bullet HC=C=O$  (P1) > CO &  $c-C_3H_3\bullet$  (P2), CO &  $HC\equiv C-CH_2\bullet$  (P3).

(iii) Gốc tự do 3-furyl bị nhiệt phân theo một kênh sản phẩm duy nhất P3.

Ngoài ra, bề mặt thế năng và các thông số nhiệt động học đã được tính toán trong nghiên cứu này có thể sử dụng để tính toán động học chi tiết để đánh giá ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ lên cơ chế phản ứng (cụ thể là thành phần sản phẩm, hằng số tốc độ...) cũng như góp phần xây dựng cơ chế động học chi tiết phản ứng để mô phỏng thực các hệ phản ứng đóng góp cho việc nâng cao công nghệ chuyển hóa lignocellulose/lignoxenuloza.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 104.06-2017.61. Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] J. Wang, X. Liu, B. Hu, G. Lu & Y. Wang (2014), "Efficient catalytic conversion of lignocellulosic biomass into renewable liquid biofuels via furan derivatives", *RSC Advances*, **4**, pp.31101-31107.

[2] D. Liu, C. Togbe, L.S. Tran, D. Felsmann, P. Osswald, P. Nau, J. Koppmann, A. Lackner, P.A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Hoinghaus (2014), "Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography - Part I: Furan", *Combustion and Flame*, **161**, pp.748-765.

[3] L.S. Tran, C. Togbe, D. Liu, D. Felsmann, P. Osswald, P.A. Glaude, R. Fournet, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Hoinghaus (2014), "Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography - Part II: 2-Methylfuran", *Combustion and Flame*, **161**, pp.766-779.

[4] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai (2010), "Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, pp.578-597.

[5] M. Hoel & S. Kverndokk (1996), "Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming", *Resource and Energy Economics*, **18**, pp.115-136.

[6] T. Nielsen, H.E. Jørgensen, J.C. Larsen, M. Poulsen (1996), "City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects", *Science of the Total Environment*, **189-190**, pp.41-49.

[7] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi, S.M. Senkan (1996), "Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames", *Combustion Science and Technology*, **116-117**, pp.211-287.

[8] Z. Tian, T. Yuan, R. Fournet, P.A. Glaude, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc, K. Zhang, F. Qi (2011), "An experimental and kinetic investigation of premixed furan/oxygen/argon flames", *Combustion and Flame*, **158**, pp.756-773.

[9] G.A. Poskrebshev (2016), "Mechanism of thermal decomposition of 2-furyl radical", *Chemical Physics*, **465-466**, pp.52-64.

[10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.B.G. Scalmani, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, H.N.O. Kitao, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox (2009), *Gaussian 09*, D.01, R. (ed.), Wallingford CT: Gaussian, Inc.

[11] J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson (1999), "A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies", *Journal of Chemical Physics*, **110**, pp.2822-2827.

[12] C. Gonzalez & H.B. Schlegel (1989), "An improved algorithm for reaction path following", *Journal of Chemical Physics*, **90**, pp.2154-2161.

[13] C. Gonzalez & H.B. Schlegel (1990), "Reaction path following in mass-weighted internal coordinates", *Journal of Physical Chemistry*, **94**, pp.5523-5527.

[14] T.J. Lee & P.R. Taylor (2009), "A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods", *International Journal of Quantum Chemistry*, **36**, pp.199-207.

[15] J.C. Rienstra-Kiracofe, W.D. Allen, H.F. Schaefer (2000), "The  $C_2H_5 + O_2$  reaction mechanism: high-level ab initio characterizations", *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, pp.9823-9840.

[16] G.P. Wood, L. Radom, G.A. Petersson, E.C. Barnes, M.J. Frisch, J.A. Montgomery Jr. (2006), "A restricted-open-shell complete-basis-set model chemistry", *Journal of Chemical Physics*, **125**, Doi: 10.1063/1.2335438.

[17] M.V. Duong, H.T. Nguyen, N. Truong, T.N.M. Le, L.K. Huynh (2015), "Multi-species multi-channel (MSMC): an ab initio-based parallel thermodynamic and kinetic code for complex chemical systems", *International Journal of Chemical Kinetics*, **47**, pp.564-575.

[18] A. Nicolaidis, A. Rauk, M.N. Glukhovtsev, L. Radom (1996), "Heats of formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) total energies", *Journal of Physical Chemistry*, **100**, pp.17460-17464.

[19] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople (1997), "Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation", *Journal of Chemical Physics*, **106**, pp.1063-1079.

[20] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople (1998), "Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms", *Journal of Chemical Physics*, **109**, pp.7764-7776.

[21] K. Stowe (2007), *An introduction to thermodynamics and statistical mechanics*, Cambridge University Press.

[22] T.V.T. Mai, M.V. Duong, X.T. Le, L.K. Huynh, A. Ratkiewicz (2014), "Direct ab initio dynamics calculations of thermal rate constants for the  $CH_4 + O_2 = CH_3 + HO_2$  reaction", *Structural Chemistry*, **25**, pp.1495-1503.

[23] K.M. Vogelhuber, S.W. Wren, L. Sheps, W.C. Lineberger (2011), "The C-H bond dissociation energy of furan: photoelectron spectroscopy of the furanide anion", *Journal of Chemical Physics*, **134**, Doi: 10.1063/1.3548873.

[24] NIST (2016), *NIST chemistry webbook*, Doi: 10.18434/T4D303.

[25] A. Burcat & B. Ruscic (2005), *Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables)*, Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States).