

## NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT SỰ TẠO SẢN PHẨM OH<sup>•</sup>, NH<sub>2</sub><sup>•</sup>, HCN, H<sub>2</sub>O, CS VÀ HNO TỪ PHẢN ỨNG CỦA AXIT FULMINIC VỚI GỐC MERCAPTO (HCNO + HS<sup>•</sup>)

Nguyễn Trọng Nghĩa<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Minh Huệ<sup>2</sup>, Phạm Thị Thu Ngọc<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

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

Đền Tòa soạn 19-12-2013

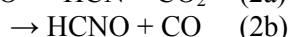
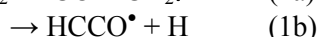
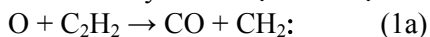
### Abstract

The mechanism for the reaction of the HS radical with fulminic acid (HCNO) to gain OH<sup>•</sup>, NH<sub>2</sub><sup>•</sup>, HCN, H<sub>2</sub>O, CS and HNO has been investigated at the B3LYP/6-311++G(3df,2p) level of theory. The potential energy surface (PES) for this system shows that there are eight different product pathways: PR1 (SCO + NH<sub>2</sub><sup>•</sup>), PR2 (HSCN + OH<sup>•</sup>), PR3 (SCN<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O), PR4 (CS + NHOH<sup>•</sup>), PR5 (SCNH + OH<sup>•</sup>), PR6 (HCS<sup>•</sup> + HNO), PR7 (CS + NH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>) and PR8 (HCN + HSO<sup>•</sup>). The results indicate that PR2 (HSCN + OH<sup>•</sup>), PR3 (SCN<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O) are the major product channels with minor contributions from PR4 (CS + NHOH<sup>•</sup>), PR5 (SCNH + OH<sup>•</sup>), and PR8 (HCN + HSO<sup>•</sup>) whereas the other channels for PR1 (SCO + NH<sub>2</sub><sup>•</sup>), PR6 (HCS<sup>•</sup> + HNO), PR7 (CS + NH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>) are less favorable.

**Keywords:** Reaction mechanism, HS<sup>•</sup> radical, forming OH<sup>•</sup>, fulminic acid HCNO, potential energy surface (PES).

### 1. MỞ ĐẦU

Axit fulminic (HCNO) được hình thành do quá trình đốt cháy nhiên liệu hoá thạch:



Sự biến đổi tiếp tục tiếp diễn tạo thành các sản phẩm khác như HCN, NH<sub>2</sub><sup>•</sup>, NCO<sup>•</sup>, N<sub>2</sub>O, ... Trong phản ứng (2), 2b là hướng chính với tỉ số phân chia  $\phi_{2b} = 0,72-0,78$ . Như vậy, HCNO là sản phẩm trung gian quan trọng trong toàn bộ cơ chế của quá trình đốt cháy lại NO giúp làm giảm ô nhiễm không khí [1, 2]. Gần đây, axit này còn được phát hiện trong các đám mây đen [2]. Do đó, phản ứng của HCNO đang được nhiều nhóm quan tâm nghiên cứu [1-12]. Phản ứng của HCNO với gốc OH<sup>•</sup>, một gốc quan trọng trong phản ứng cháy của hợp chất chứa hydro như dầu mỏ, đã được nghiên cứu thực nghiệm bởi Wenhui Feng [1] và tính lý thuyết bởi Wang [8], Miller [9]. Các kết quả nghiên cứu lý thuyết khá phù hợp với thực nghiệm khi đã chỉ ra con đường phản ứng tạo thành sản phẩm chính CO. Đồng thời, Miller [9] còn chỉ ra rằng OH<sup>•</sup> có 3 khả năng tấn công vào H, C và O trong HCNO, trong đó hướng ưu tiên nhất là vào C, không có hàng rào năng lượng. Gốc HS<sup>•</sup> là

gốc có cấu trúc electron giống với gốc OH<sup>•</sup>. Ngoài ra, gốc HS<sup>•</sup> được biết đến như là trung gian then chốt trong quá trình chuyển hóa lưu huỳnh liên quan đến các quá trình nhiệt của than đá [13]. HS<sup>•</sup> còn được hình thành do H<sub>2</sub>S trong khí thải bị oxi hóa bởi các chất trong khí quyển như O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, ... [14, 15]. Đã có nhiều nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết về phản ứng của HS<sup>•</sup> [13-17]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu lý thuyết cơ chế phản ứng của HCNO với HS<sup>•</sup> tạo thành các sản phẩm OH<sup>•</sup>, NH<sub>2</sub><sup>•</sup>, HCN, H<sub>2</sub>O, CS và HNO bằng phương pháp hóa học lượng tử.

### 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Để xây dựng bề mặt thế năng (PES), chúng tôi tiến hành tối ưu hóa cấu trúc và tính toán năng lượng của tất cả các trạng thái trung gian (IS), trạng thái chuyển tiếp (TS) và sản phẩm (PR) có thể có, sau đó loại bỏ những hướng cấu tử có năng lượng cao. Cấu trúc các cấu tử được tối ưu hóa bằng phương pháp phiếm hàm mật độ B3LYP với bộ hàm cơ sở lớn 6-311++G(3df,2p) [18]. Đối với các bước không có hàng rào năng lượng RA→IS1 và IS10→PR6, chúng tôi thực hiện thủ tục scan bằng việc tính toán đường cong thế năng ở cùng mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng

thái cân bằng với bước nhảy 0,1 Å. Ngoài ra, các trạng thái chuyển tiếp còn được kiểm tra bằng cách tính tọa độ nội phản ứng (IRC) bên cạnh việc phân tích tần số dao động. Các phép tính toán được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 [19]. Dựa vào PES và các kết quả tính toán thông số nhiệt động, xác định được các giá trị  $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta S^0_{298\text{pu}}$  đối với mỗi đường phản ứng. Giá trị  $\Delta H^0_{298\text{pu}}$  tính ở trên được so sánh với các giá trị tính từ dữ liệu thực nghiệm [20, 21].

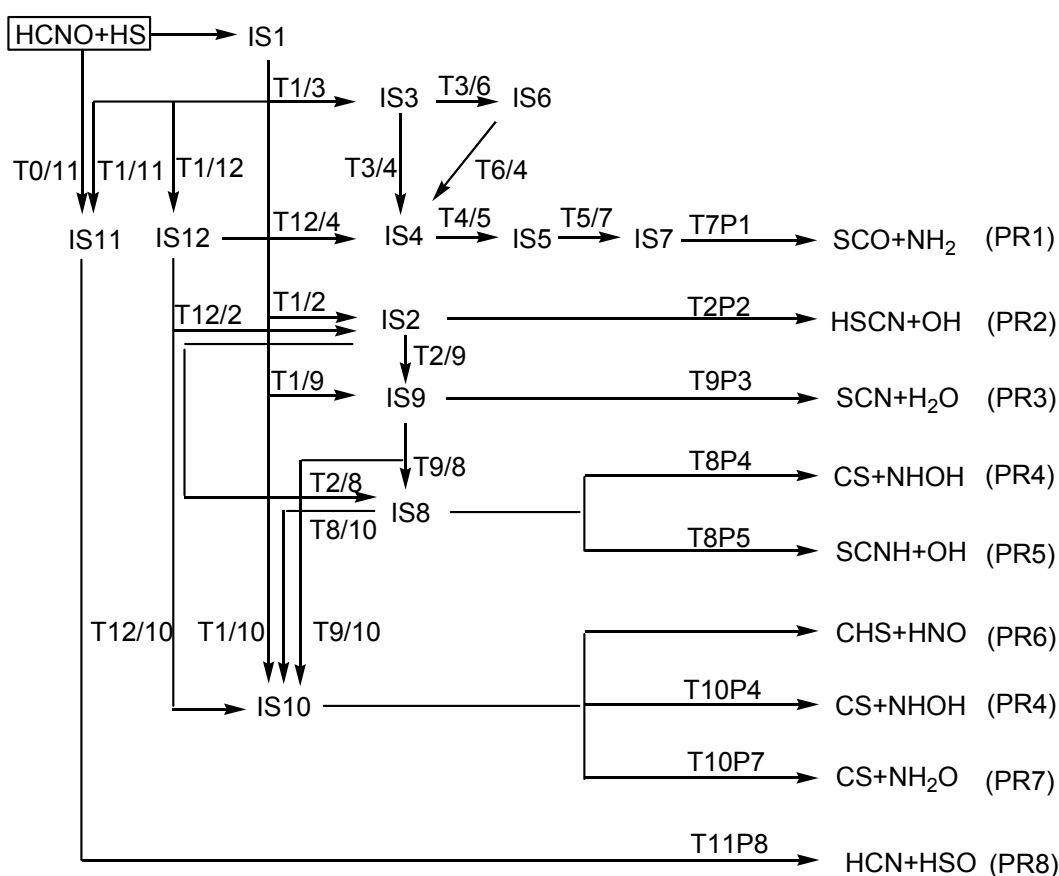
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã đưa ra sơ đồ tạo ra  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NH}_2^\bullet$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}$  và  $\text{HNO}$  từ phản ứng  $\text{HCNO} + \text{HS}^\bullet$  như sau:

Trên sơ đồ và bề mặt thế năng, chất phản ứng ( $\text{HCNO}$ ,  $\text{HS}^\bullet$ ) được kí hiệu là RA, chất trung gian được kí hiệu là ISi (IS1, IS2, ..., IS12), các trạng thái chuyển tiếp được kí hiệu là Tx/y (T1/3 nối hai trạng thái trung gian IS1 và IS3, T2P2 nối trạng thái trung gian IS2 với sản phẩm PR2, ...), các sản phẩm được kí hiệu là PRi (PR1, PR2, ..., PR8).

Trước hết, xét phản ứng của nguyên tử S trong gốc  $\text{HS}^\bullet$  có một e độc thân tấn công vào các vị trí H,

C, N và O trong phân tử  $\text{HCNO}$ . Do nguyên tử N đã bão hòa hóa trị nên việc hình thành liên kết ở đây gặp nhiều khó khăn. Hơn nữa, do S ở chu kỳ 3 có bán kính lớn, việc hình thành liên kết với N khó khăn nên chúng tôi không tìm thấy trạng thái chuyển tiếp (TS) và trạng thái trung gian (IS) khi S phản ứng với N. Khi S tấn công vào H, O trong  $\text{HCNO}$  phải vượt qua hàng rào có năng lượng tương quan lần lượt là 17,8 và 18,1 kcal/mol. Do đó, hướng ưu tiên nhất là khi S phản ứng với C trong  $\text{HCNO}$  tạo thành IS1 ( $\text{HC}(\text{SH})\text{NO}$ : -31,5 kcal/mol) vì hướng này không thông qua trạng thái chuyển tiếp. Điều này đã được xác nhận bởi đường cong thế năng được tính ở cùng mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng thái cân bằng với bước nhảy 0,1 Å, và cũng tương tự phản ứng của  $\text{HCNO}$  với gốc  $\text{OH}^\bullet$ . Trong phản ứng này, Miller [9] đã chỉ ra rằng, có ba hướng phản ứng của O trong  $\text{OH}^\bullet$  với H, C và O trong  $\text{HCNO}$ , mà không phản ứng vào nguyên tử N. Trong ba hướng đó, phản ứng của  $\text{OH}^\bullet$  vào C là ưu tiên nhất và không có trạng thái chuyển tiếp, hai hướng còn lại đều phải trải qua trạng thái chuyển tiếp. Wang và cộng sự khi xây dựng PES của phản ứng này đã chỉ xét phản ứng vào các vị trí C và O của  $\text{HCNO}$ , trong đó, sản phẩm chính theo hướng

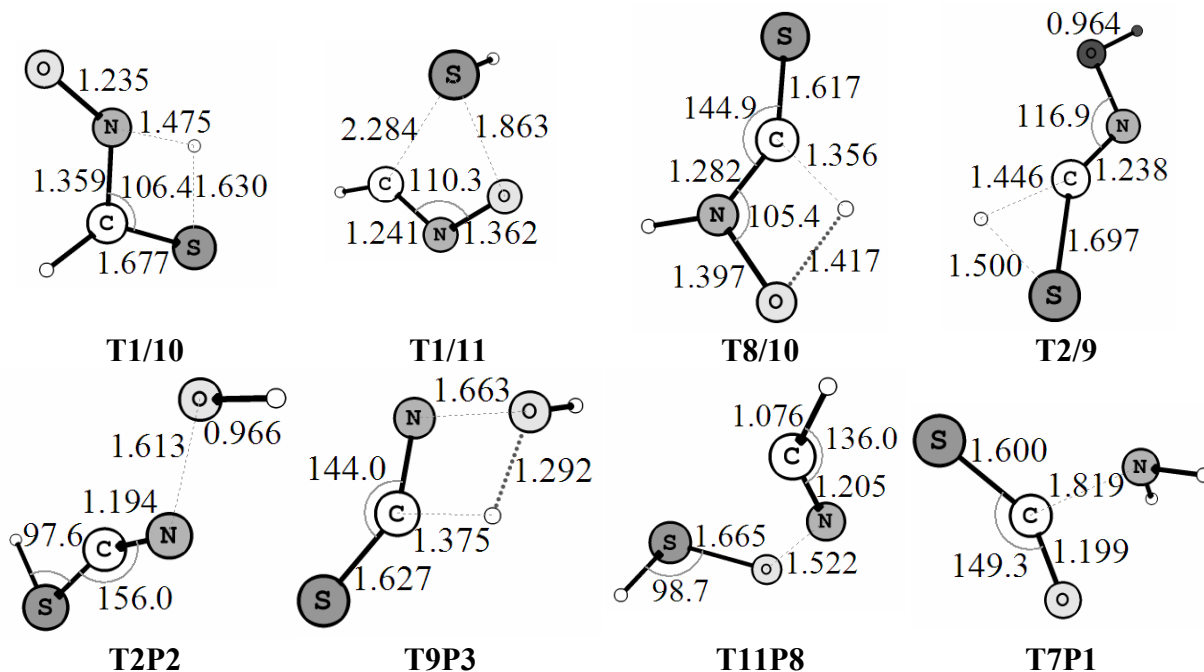


Hình 1: Sơ đồ phản ứng của  $\text{HCNO} + \text{HS}^\bullet$  tạo thành  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NH}_2^\bullet$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}$  và  $\text{HNO}$

gốc OH<sup>\*</sup> phản ứng ở C và các tính toán này phù hợp với thực nghiệm [8]. Điều này cũng gặp ở phản ứng của HCNO với các gốc khác như H, CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>, NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>, ... trong đó phản ứng vào C trong HCNO là ưu tiên nhất và được giải thích là do C chưa bão hòa hóa trị [12].

Như vậy, trong phản ứng HCNO+HS<sup>\*</sup>, hướng ưu

tiên nhất là HS<sup>\*</sup> tấn công vào nguyên tử C tạo thành IS1 HC(SH)NO. Sau đó trạng thái chuyển tiếp này có khả năng đồng phân hóa thành các sản phẩm trung gian khác, ví dụ, H chuyển vị từ C sang O trong IS1 tạo thành IS2 (HSCNOH: -14,2 kcal/mol) hoặc phân cắt thành sản phẩm. Kết quả, thu được bề mặt thế năng (PES) ở hình 3.



Hình 2: Hình học một số TS trong sơ đồ phản ứng HCNO + HS<sup>\*</sup> tạo thành

OH<sup>\*</sup>, NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>, HCN, H<sub>2</sub>O, CS và HNO

(Dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy trong phần thập phân.

Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ (°))

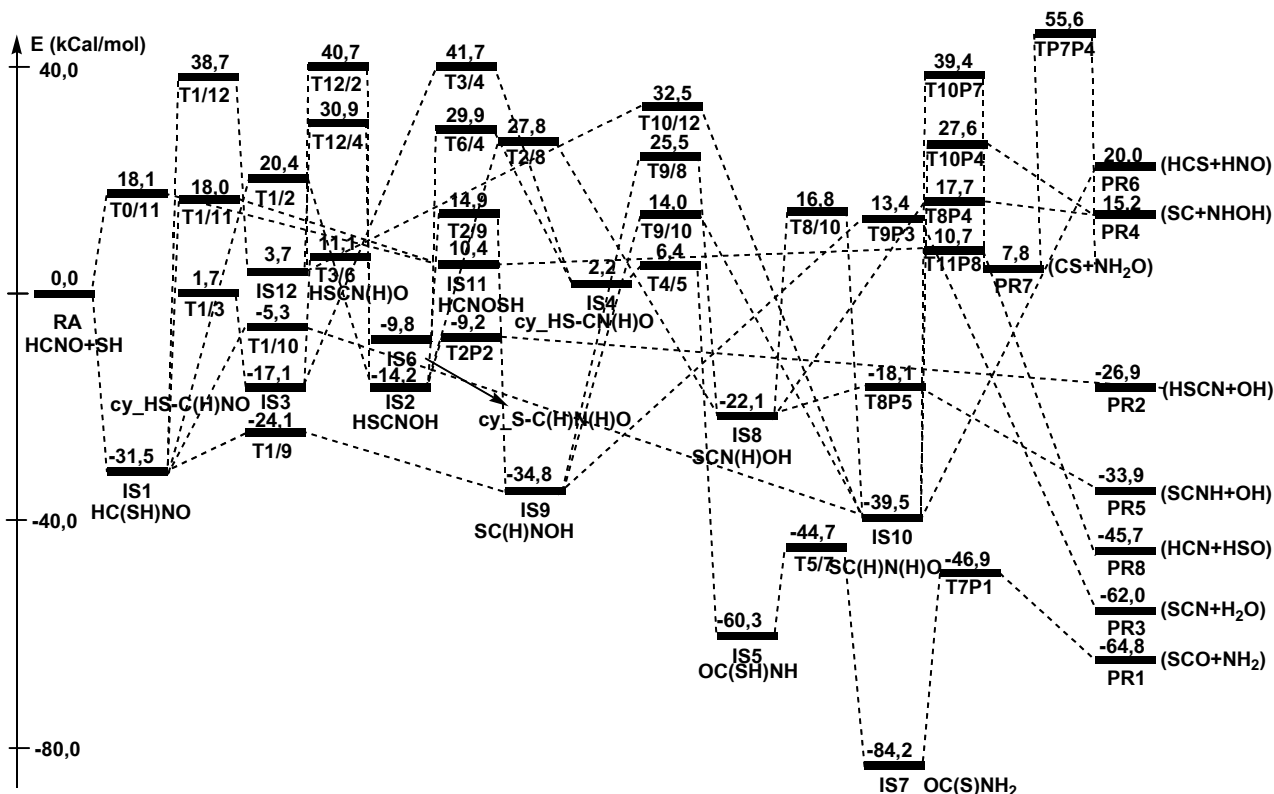
PES cho thấy có 8 đường phản ứng tạo thành các sản phẩm PR1-PR8, trong đó 2 đường ưu tiên nhất là các đường tạo thành PR2 (HSCN + OH<sup>\*</sup>), PR3 (SCN<sup>\*</sup> + H<sub>2</sub>O).

Ở đường tạo thành PR2: có một số khả năng: trước tiên S trong gốc HS<sup>\*</sup> tấn công vào C trong HCNO tạo thành IS1 HC(SH)NO. Giai đoạn này giải phóng nhiều năng lượng vì IS1 nằm thấp hơn RA -31,5 kcal/mol. Sau đó, H trong IS1 dễ dàng chuyển vị từ S sang O qua hàng rào T1/9 (-24,1 kcal/mol) tạo thành IS9 (SC(H)NOH: -34,8 kcal/mol). Trạng thái chuyển tiếp T1/9 có tần số ảo duy nhất là 990i ứng với sự chuyển H từ S sang O chứng tỏ T1/9 nối giữa IS1 và IS9. Kết quả tính IRC cũng cho thấy T1/9 tìm được ở trên là phù hợp. Độ dài liên kết giữa nguyên tử H này với O và S lần lượt là 1,445 Å và 1,516 Å phù hợp với độ dài của trạng thái chuyển tiếp ứng với sự chuyển H từ S sang O. Độ nhiễm spin S<sup>2</sup> ≈ 0,757 cho thấy độ nhiễu spin là không đáng kể và việc sử dụng phương pháp

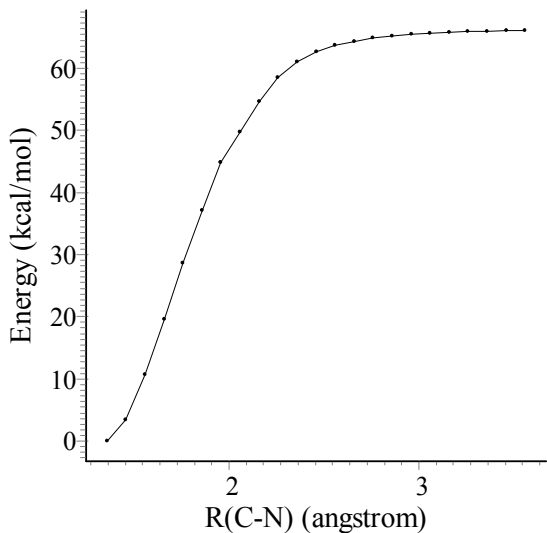
B3LYP là hợp lý [12, 22]. Điều này cũng thấy ở các nghiên cứu khác và vì vậy mà phương pháp B3LYP được sử dụng khá phổ biến trong nghiên cứu các hệ phản ứng pha khí [6-8]. Quá trình đồng phân hóa IS1 thành IS9 ở đây là dễ dàng vì hàng rào T1/9 thấp hơn chất đầu. Năng lượng để vượt qua hàng rào này được cung cấp bởi bước giàu năng lượng trước đó RA→IS1. Trong IS9, nguyên tử H chuyển vị từ C sang S bên cạnh qua trạng thái chuyển tiếp T2/9 (14,9 kcal/mol) tạo thành IS2 (HSCNOH: -14,2 kcal/mol) rồi dễ dàng phân hủy thành PR2 (HSCN + OH<sup>\*</sup>: -26,9 kcal/mol) qua trạng thái chuyển tiếp T2P2 nằm dưới chất phản ứng (RA) 9,2 kcal/mol. Ngoài ra, PR2 có thể được tạo thành từ IS1 bằng các con đường khác như: H trong IS1 (-31,5 kcal/mol) chuyển vị từ C sang O thành IS2 (-41,92 kcal/mol) qua T1/2 (20,4 kcal/mol) rồi phân hủy thành PR2 như trên; hoặc nguyên tử H này chuyển vị từ C sang N thành IS12 (HSCN(H)O: 3,7 kcal/mol) qua T1/12 (38,7 kcal/mol) sau đó lại chuyển vị từ N sang O qua

T12/2 (40,7 kcal/mol) thành IS2 và phân hủy thành PR2; ... Tuy nhiên, theo các đường phản ứng này hệ đều phải vượt qua các hàng rào năng lượng rất lớn

như T1/2, T1/12, T12/2. Vậy hướng đi hợp lý nhất của đường phản ứng PR2 là: RA → IS1 → IS9 → IS2 → PR2 (HSCN + OH<sup>\*</sup>).



Hình 3: Bề mặt thế năng phản ứng HCNO + HS<sup>\*</sup> tạo thành OH<sup>\*</sup>, NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>, HCN, H<sub>2</sub>O, CS và HNO (Dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy trong phần thập phân)



Hình 4: Đường cong năng lượng ứng với sự đứt gãy của liên kết C-S trong IS10 → PR6 (HCS<sup>\*</sup>+HNO) theo B3LYP/6-311++G(3df,2p). Năng lượng gốc là -356103,1 kcal/mol

IS1 chuyển vị dễ dàng sang O qua hàng rào T1/9 (-24,1 kcal/mol) tạo thành IS9 (-34,8 kcal/mol). Sau đó, nguyên tử H trong nhóm C-H tách cùng nhóm OH trong IS9 qua hàng rào T9P3 (13,4 kcal/mol) tạo thành sản phẩm PR3 (SCN<sup>\*</sup> + H<sub>2</sub>O: -62,0 kcal/mol). Trạng thái chuyển tiếp T9P3 có tần số ảo duy nhất 1793i ứng với sự kết hợp của nguyên tử H của nhóm C-H và nhóm OH trong IS9. Độ dài liên kết giữa nguyên tử H này với C và O lần lượt là 1,375 Å và 1,292 Å; độ dài C-N là 1,663 Å. Các độ dài này lớn hơn độ dài liên kết đơn, phù hợp với độ dài trong một trạng thái chuyển tiếp. Năng lượng T9P3 cũng cao hơn IS9 và PR3, phù hợp với năng lượng trạng thái chuyển tiếp. Các kết quả tính IRC và độ nhiễm spin cũng cho thấy T9P3 tìm được ở trên là phù hợp. Ngoài ra, còn một số con đường tạo thành PR3, như: H trong IS1 có thể chuyển vị từ C sang O thành IS2 qua T1/2, nguyên tử H kia lại có thể chuyển vị từ S sang C bên cạnh qua T2/9 thành IS9 và phân hủy thành PR3; ... Tuy nhiên, đường PR3 thấp nhất như sau: RA → IS1 → IS9 → PR3.

Đường phản ứng PR3 (SCN<sup>\*</sup> + H<sub>2</sub>O): RA sau khi tạo thành IS1, nguyên tử H trong nhóm HS của

Các đường phản ứng PR4 (SC + NHOH<sup>\*</sup>), PR5 (SCNH + OH<sup>\*</sup>): Chủ yếu được hình thành khi H

trong nhóm HS của IS1 chuyển vị sang N qua T1/10 (-5,3 kcal/mol) thành IS10 (SC(H)N(H)O: -39,5 kcal/mol). Nguyên tử H kia trong IS10 có thể chuyển vị từ C sang O qua T8/10 (16,8 kcal/mol) thành IS8 (SCN(H)O(H): -22,1 kcal/mol), và được theo sau bởi quá trình đứt gãy một cách dễ dàng liên kết N-O qua T8P5 (-18,1 kcal/mol) thu được SCNH và gốc OH<sup>\*</sup> (PR5: -33,9 kcal/mol). Hoặc liên kết C-N trong IS8 có thể đứt gãy qua T8P4 (17,7 kcal/mol) sẽ thu được PR4 (SC + NHOH<sup>\*</sup>: 15,2 kcal/mol). Vậy, đường PR4 và PR5 như sau: RA → IS1 → IS10 → IS8 → PR4 (SC + NHOH<sup>\*</sup>); RA → IS1 → IS10 → IS8 → PR5 (SCNH + OH<sup>\*</sup>).

Đường phản ứng PR1 (SCO + NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>): Nguyên tử O trong IS1 kết hợp với C tạo thành vòng ba cạnh IS3 (cy\_HSC(H)NO: -17,1 kcal/mol) qua T1/3 (1,7 kcal/mol). Nguyên tử H trong IS3 chuyển vị từ S sang N qua T3/6 (11,1 kcal/mol) tạo thành IS6 (cy\_S-C(H)N(H)O: -9,8 kcal/mol). Nguyên tử H kia trong IS6 chuyển vị từ C sang S bên cạnh qua T6/4 (29,9 kcal/mol) được IS4 (cy\_HS-CN(H)O: 2,2 kcal/mol). Tiếp theo, liên kết N-O có thể bị đứt gãy qua T4/5 (6,4 kcal/mol) để mở vòng tạo thành IS5 (OC(S)NH: -60,3 kcal/mol). IS5 lại đồng phân hóa dễ dàng thành IS7 (OC(S)NH<sub>2</sub>: -84,2 kcal/mol) do H chuyển vị từ S sang N qua T5/7 (-44,7 kcal/mol) rồi dễ dàng chuyển thành PR1 (SCO + NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>: -64,8 kcal/mol) qua T7P1 (-46,9 kcal/mol) Như vậy, đường phản ứng PR1 như sau: RA → IS1 → IS3 → IS6 → IS4 → IS5 → IS7 → PR1 (SCO + NH<sub>2</sub><sup>\*</sup>).

Đường phản ứng PR8 (HCN + HSO<sup>\*</sup>): xảy ra khi nhóm HS trong IS1 có thể chuyển vị từ C sang O qua T1/11 (18,0 kcal/mol) tạo thành IS11 (HCNOSH: 10,4 kcal/mol). Sau đó, liên kết N-O dễ dàng bị đứt gãy theo đường T11P8 (10,7 kcal/mol) tạo thành PR8 (HCN + HSO<sup>\*</sup>: -45,7 kcal/mol). Ngoài ra, như đã phân tích ở trên, IS11 có thể được

tạo thành từ RA qua T0/11 cao hơn T1/11 một chút với năng lượng tương quan là 18,1 kcal/mol và hướng này không thuận lợi so với hướng tạo thành IS1 do có hàng rào năng lượng lớn. Đường PR8 như sau: RA → IS1 → IS11 → PR8 (HCN + HSO<sup>\*</sup>).

Đường phản ứng PR6 (HCS<sup>\*</sup> + HNO), PR7 (CS + NH<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>): Đều được hình thành từ IS10. H trong IS10 có thể chuyển vị từ C sang N, đồng thời phá vỡ liên kết C-N qua T10P7 (39,4 kcal/mol) thu được hai mảnh CS và NH<sub>2</sub>O<sup>\*</sup> (PR7: 7,8 kcal/mol). Liên kết C-N có thể đứt mà không thông qua trạng thái chuyển tiếp tạo thành PR6 (HCS<sup>\*</sup> + HNO: 20,0 kcal/mol). Điều này đã được xác nhận bởi đường cong thế năng được tính ở cùng mức B3LYP/6-311++G(3df,2p) dọc theo tọa độ phản ứng từ trạng thái cân bằng với bước nhảy 0,1 Å (hình 4), và cũng tương tự phản ứng của HCNO với gốc OH<sup>\*</sup> khi trạng thái trung gian OC(H)N(H)O phân hủy thành HCO<sup>\*</sup> và HNO. Đường PR6, PR7 là: RA → IS1 → IS10 → PR6 (HCS<sup>\*</sup> + HNO); RA → IS1 → IS10 → PR7 (CS + NH<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>). Cấu trúc của một số trạng thái chuyển tiếp quan trọng ở hình 2.

Từ các thông số nhiệt động và năng lượng phân tử của các chất phản ứng và các sản phẩm phản ứng sẽ xác định được các giá trị  $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta S^0_{298\text{pu}}$  đối với mỗi đường phản ứng [22]. Kết quả giá trị tính toán và giá trị từ thực nghiệm cho thấy việc áp dụng phương pháp B3LYP/6-311++G(3df,2p) ở đây là hợp lý, và điều này cũng phù hợp với các nghiên cứu khác về phản ứng trong pha khí [12, 22].

Bảng 1 cho thấy tất cả các đường đều có  $\Delta S^0_{298\text{pu}} > 0$ , do đó, các đường phản ứng đều sẽ thuận lợi khi ở nhiệt độ cao hơn. Tuy nhiên các giá trị  $\Delta H^0_{298\text{pu}}$  và  $\Delta G^0_{298\text{pu}}$  khác nhau khá nhiều nên khả năng xảy ra của các đường này là khác nhau.

Bảng 1:  $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta G^0_{298\text{pu}}$  của các đường phản ứng theo B3LYP/6-311++G(3df,2p);  $\Delta H^0_{298\text{pu}}^{(*)}$  theo CCSD(T)/CBS và  $\Delta H^0_{\text{pu}}^{(**)}$  tính từ dữ liệu thực nghiệm [20, 21]

Phản ứng	Ký hiệu sản phẩm	$\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , cal/mol.K	$\Delta G^0_{298\text{pu}}$ , kcal/mol	$\Delta H^0_{298\text{pu}}$ , kcal/mol	$\Delta H^0_{298\text{pu}}^{(*)}$ , kcal/mol	$\Delta H_{\text{pu}}^{(**)}$ , kcal/mol
HCNO+SH <sup>*</sup> → OCS+NH <sub>2</sub> <sup>*</sup>	PR1	9,8	-67,9	-65,0	-64,8	-62,5
HSCN+OH <sup>*</sup>	PR2	12,3	-30,6	-27,0	-28,1	----
SCN <sup>*</sup> +H <sub>2</sub> O	PR3	10,4	-65,2	-62,1	-63,0	----
CS+NHOH <sup>*</sup>	PR4	14,0	10,7	14,8	15,2	----
SCNH+OH <sup>*</sup>	PR5	10,3	-37,1	-34,0	-35,0	----
HCS <sup>*</sup> +HNO	PR6	17,0	14,7	19,8	20,0	----
CS+NH <sub>2</sub> O <sup>*</sup>	PR7	15,0	3,2	7,6	7,8	----
HCN+HSO <sup>*</sup>	PR8	13,8	-50,1	-46,0	-47,9	----

Đường PR2 ( $\text{HSCN} + \text{OH}^\bullet$ ) và PR3 ( $\text{SCN}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ ):  $\Delta S_{298\text{pu}}^0$  dương,  $\Delta H_{298\text{pu}}^0$  âm, do vậy  $\Delta G_{298\text{pu}}^0 < 0$ , phản ứng thuận lợi về mặt nhiệt động, nhiệt độ tăng phản ứng sẽ thuận lợi hơn. Mặt khác, hai đường này có hàng rào năng lượng thấp nhất (hàng rào cao nhất của đường PR2, PR3 lần lượt là T2/9: 14,9 kcal/mol và T9P3: 13,4 kcal/mol), nên các đường PR2 và PR3 sẽ là những đường được ưu tiên nhất.

Đường PR1 ( $\text{NH}_2^\bullet + \text{SCO}$ ), PR5 ( $\text{SCNH} + \text{OH}^\bullet$ ) và PR8 ( $\text{HCN} + \text{HSO}^\bullet$ ):  $\Delta G_{298\text{pu}}^0$  âm nên phản ứng có thể xảy ra ở 298 K. Tuy nhiên, hàng rào năng lượng khá cao cho phép ta dự đoán sự đóng góp của những đường này vào sản phẩm là không nhiều ở 298 K, nhưng khi phản ứng ở nhiệt độ cao, có thể sẽ có sự đóng góp nhiều hơn bởi nhiệt độ cao sẽ giúp các chất vượt qua hàng rào năng lượng khá cao này.

Các đường PR4 ( $\text{CS} + \text{NHOH}^\bullet$ ), PR6 ( $\text{HCS}^\bullet + \text{HNO}$ ) và PR7 ( $\text{CS} + \text{NH}_2\text{O}^\bullet$ ): PR4 và PR6 đều có các sản phẩm không bền nên  $\Delta H_{298\text{pu}}^0$ ,  $\Delta G_{298\text{pu}}^0$  dương lớn, không xảy ra về phương diện nhiệt động. Với PR7: ở 298 K, không thể xảy ra về phương diện nhiệt động; ở nhiệt độ cao thì có thể xảy ra về phương diện nhiệt động do  $\Delta S$  lớn. Tuy nhiên, như đã phân tích, đường PR7 có hàng rào năng lượng quá cao cản trở phản ứng và có các đường ưu tiên là PR2 và PR3 cạnh tranh nên có thể dự đoán các đường này không thể đóng góp được vào sản phẩm.

Vậy, dựa vào PES và thông số nhiệt động có thể dự đoán thứ tự ưu tiên của các đường phản ứng như sau: PR2, PR3 > PR1, PR5, PR8 > PR4, PR6, PR7.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã thiết lập được bề mặt thế năng, giải thích cơ chế phản ứng  $\text{HCNO} + \text{HS}^\bullet$  thu được  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{NH}_2^\bullet$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}$  và  $\text{HNO}$ . Thông qua đó đưa ra được các tham số cấu trúc hình học cho mỗi cấu tử. Từ PES thu được có thể dự đoán: các đường phản ứng PR2 ( $\text{HSCN} + \text{OH}^\bullet$ ) và PR3 ( $\text{SCN}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ ) là các đường phản ứng chính; các đường phản ứng PR1 ( $\text{NH}_2^\bullet + \text{SCO}$ ), PR5 ( $\text{SCNH} + \text{OH}^\bullet$ ) và PR8 ( $\text{HCN} + \text{HSO}^\bullet$ ) có đóng góp một phần nhất là ở nhiệt độ cao. và các đường phản ứng PR4 ( $\text{CS} + \text{NHOH}^\bullet$ ), PR6 ( $\text{HCS}^\bullet + \text{HNO}$ ) và PR7 ( $\text{CS} + \text{NH}_2\text{O}^\bullet$ ) không đóng góp vào sản phẩm. Ngoài ra, đã tính được các giá trị  $\Delta H_{298\text{pu}}^0$ ,  $\Delta G_{298\text{pu}}^0$ ,  $\Delta S_{298\text{pu}}^0$  cho tất cả các đường phản ứng.

**Lời cảm ơn:** Trân trọng cảm ơn Nafosted Việt Nam tài trợ cho công trình này thông qua đề tài, mã số 104.03.2010.29.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Wenhui Feng, Justin P. Meyer, and John F. Hershberger. *Kinetics of OH+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **110**, 4458-4464 (2006).
2. N'uria Marcelino, Jos'e Cernicharo, Bel'en Tercero, and Evelyne Roueff. *Discovery of fulminic acid, HCNO, in dark clouds*, The Astrophysical Journal, **690**, L27-L30 (2009).
3. Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of CN+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **110**, 12184-12190 (2006).
4. Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of NCO+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **111**, 3831-3835 (2007).
5. Wenhui Feng and John F. Hershberger. *Kinetics of O+HCNO reaction*, J. Phys. Chem. A, **111**, 10654-10659 (2007).
6. Yan Li, Hui-ling Liu, Yan-bo Sun, Zhuo Li, Xu-ri Huang, Chia-chung Sun, *Radical reaction HCNO + <sup>3</sup>NH: a mechanistic study*, Theor. Chem. Acc., **124**, 123-137 (2009).
7. Yang Gao, Xiu-Juan Jia, Sha Li, Yan-Bo Yu, Rong-Shun Wang, Xiu-Mei Pan. *Theoretical study on the singlet and triplet potential energy surfaces of NH ( $X^3\Sigma$ ) + HCNO reaction*, Theor. Chem. Acc., **127**, 81-94 (2010).
8. Song Wang, Jian-Kang Yu, Da-Jun Ding, Chia-Chung Sun. *Theoretical study on the mechanism of OH+HCNO reaction*, Theor. Chem. Acc., **118**, 337-345 (2007).
9. J. A. Miller, S. J. Klippenstein, P. Glarborg. *A kinetic issue in reburning: The fate of HCNO*, Combustion and Flame, **135**, 357 (2003).
10. Dan Mu, Wei-xin Kong, Song Wang. *A Density Functional Investigation of the Reaction Mechanism of H<sub>2</sub>O + HCNO*, International Journal of Quantum Chemistry, **111(1)**, DOI 10.1002 (2010).
11. Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Thành Huế. *Nghiên cứu lý thuyết phản ứng của axit fulminic với oxi nguyên tử*, Tạp chí Hóa học, **47(2A)**, 491-495 (2009).
12. Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Nghiên cứu lý thuyết sự tạo sản phẩm Hydro, metan, etylen và axetilen (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) từ phản ứng của axit fulminic với gốc metyl*, Tạp chí Hóa học, **51(2C)**, 858-863 (2013).
13. J. Yan, J. Yang, Z. Liu. *SH radical: the key intermediate in sulfur transformation during thermal processing of coal*, Environ. Sci. Technol., **39**, 5043, (2005).
14. J. J. Tiee, F. B. Wampler, R. C. Oldenberg, W. W. Rice. *Spectroscopy and reaction kinetics of HS radicals*, Chem. Phys. Lett., **82**, 80 (1981).

15. Yasunori Yoshimura, Toshio Kasai, Hiroshi Ohoyama, and Keiji Kuwata. *Nascent HF<sup>+</sup> and HSO(<sup>2</sup>A')* formations in the elementary reactions of F+H<sub>2</sub>S and HS+O<sub>3</sub>, and the internal energy distributions, *Can. J. Chem.*, **73**, 204 (1995).
16. Stella M. Resende. *The Atmospheric Oxidation of the HS Radical: Reaction with NO<sub>2</sub>*, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **56**, 21 (2007).
17. Resende, Stella M., Fernando R Ornellas. *Atmospheric reaction between the HS radical and chlorine*, *Chemical Physics Letters*, **318**, 340 (2000).
18. Jozef Peeters, Benny Ceursters, Hue Minh Thi Nguyen and Minh Tho Nguyen. *Experimental and Theoretical Study of the C<sub>2</sub>H + H<sub>2</sub> Reaction*, *Journal of Chemical Physics*, **116**, 3700-3709 (2002).
19. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople. *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA (2003).
20. W. Malcolm, Jr. Chase. *Nist-Janaf thermochemical Tables*, Fourth Edition, American Institute of Physics, New York, USA (1998).
21. A. Burcat, B. Ruscic. *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables*, Argonne National Laboratory, The University of Chicago (2005).
22. Nguyễn Hữu Thọ. *Áp dụng phương pháp Hóa học lượng tử nghiên cứu thông số nhiệt động học, đường phản ứng của gốc tự do metylidin trong một số phản ứng*, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội (2011).

**Liên hệ: Nguyễn Trọng Nghĩa**

Bộ môn Hóa lý, Viện Kỹ thuật Hóa học  
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội  
Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội  
E-mail: trongnghiabk09@gmail.com.