

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI



NGUYỄN TRỌNG NGHĨA

NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ PHẢN ỨNG CỦA  
AXIT FULMINIC (HCNO) VỚI MỘT SỐ TÁC NHÂN  
BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN

*Chuyên ngành* : Hóa lý thuyết và Hóa lý

*Mã số* : 62.44.01.19

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: 1. PGS. TS NGUYỄN THỊ MINH HUỆ  
2. GS. TSKH. M.C.LIN

HÀ NỘI - 2014

## **LỜI CAM ĐOAN**

*Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các số liệu, kết quả trong luận án là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.*

**Tác giả**

**Nguyễn Trọng Nghĩa**

## LỜI CẢM ƠN

*Trước tiên, cho phép tôi được gửi lời cảm ơn đặc biệt tới PGS. TS Nguyễn Thị Minh Huệ, người đã động viên tôi về tinh thần, giúp đỡ, dẫn dắt tôi vượt qua những khó khăn, trở ngại để bước vào thế giới của hóa học tính toán.*

*Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến GS. TSKH M.C. Lin đã giúp đỡ, hỗ trợ tôi những kiến thức cơ bản về động hóa học trong quá trình thực hiện luận án.*

*Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới PGS. TS Trần Thành Huế, PGS. TS Lê Minh Cẩm và PGS. TS Nguyễn Ngọc Hà đã giúp đỡ, động viên tôi trong suốt quá trình học tập và hoàn thiện luận án.*

*Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, các Nhà khoa học, các Thầy giáo, Cô giáo, các cán bộ thuộc Trung tâm Khoa học Tính toán Trường Đại học Sư phạm Hà Nội và các bạn nghiên cứu sinh đã tạo điều kiện hỗ trợ giúp đỡ và động viên tôi trong quá trình thực hiện luận án.*

*Cuối cùng, tôi xin gửi lời biết ơn sâu sắc tới những người thân yêu trong gia đình, nhờ họ mà tôi có thể tập trung sức lực để hoàn thành luận án này.*

*Hà Nội, ngày tháng năm 2014.*

*Tác giả*

**Nguyễn Trọng Nghĩa**

## DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

Viết tắt	Nguyên bản tiếng Anh. Tạm dịch
DFT	Density Functional Theory. <i>Lý thuyết phiếm hàm mật độ</i>
B3LYP	Becke 3-parameter, Lee, Yang and Parr. <i>Phiếm hàm tương quan trao đổi B3LYP</i>
UB3LYP	<i>Phiếm hàm tương quan trao đổi B3LYP cấu hình không hạn chế</i>
MP <sub>n</sub>	Møller-Plesset correlation energy correction. <i>Hiệu chỉnh năng lượng tương quan theo phương pháp nhiễu loạn bậc n MP<sub>n</sub>.</i>
UMP <sub>n</sub>	<i>Hiệu chỉnh năng lượng tương quan theo phương pháp nhiễu loạn bậc n MP<sub>n</sub> cấu hình không hạn chế</i>
BHandHLYP	Half-and-half Functionals. <i>Phiếm hàm tương quan trao đổi BHandHLYP</i>
UBHandHLYP	<i>Phiếm hàm tương quan trao đổi BHandHLYP cấu hình không hạn chế</i>
HF	Hartree-Fock. <i>Phương pháp Hartree-Fock</i>
UHF	<i>Phương pháp Hartree-Fock cấu hình không hạn chế</i>
CC	Coupled Cluster. <i>Tương tác chùm</i>
CI	Configuration Interaction. <i>Tương tác cấu hình</i>
CBS	Complete Basic Set. <i>Bộ hàm cơ sở đầy đủ</i>
ZPE	Zero Point Energy. <i>Năng lượng điểm không</i>
SP	Single Point. <i>Điểm đơn</i>
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate. <i>Tọa độ nội phản ứng</i>
FMO	Frontier Molecular Orbital. <i>Orbitan phân tử biên</i>
TST	Transition State Theory. <i>Lý thuyết trạng thái chuyển tiếp</i>
VTST	Variational Transition State Theory. <i>Lý thuyết trạng thái chuyển tiếp biến cách</i>

RRKM	Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus.
MEP	Minimum Energy Path. <i>Đường năng lượng cực tiểu</i>
PES	Potential Energy Surface. <i>Bề mặt thế năng</i>
RTS	Roaming Transition State. <i>Trạng thái chuyển tiếp chuyển vùng</i>
RA	Reactant. <i>Chất phản ứng</i>
IS	Intermediate State. <i>Trạng thái trung gian</i>
TS	Transition State. <i>Trạng thái chuyển tiếp</i>
PR	Product. <i>Sản phẩm</i>
GTO	Gauss Type Orbital. <i>Orbitan kiểu Gauss</i>
PGTO	Primitive Gauss Type Orbital. <i>Orbitan kiểu Gauss ban đầu</i>
CGTO	Contracted Gauss Type Orbital. <i>Orbitan kiểu Gauss rút gọn</i>
STO	Slater Type Orbital. <i>Orbitan kiểu Slater</i>
HSAB	Hard Soft Acid Base. <i>Axit bazơ cứng mềm</i>
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital. <i>Orbitan phân tử bị chiếm có năng lượng cao nhất</i>
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital. <i>Orbitan phân tử không bị chiếm có năng lượng thấp nhất</i>
SCF	Self-Consistent Field. <i>Trường tự hợp</i>
MO	Molecular Orbital. <i>Orbitan phân tử.</i>
HHLT	Hóa học lượng tử

Để thuận tiện cho việc trình bày kết quả, chúng tôi dùng dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy (,) trước phần thập phân của chữ số trong các hình vẽ cấu trúc. Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ ( $^{\circ}$ ).

## MỤC LỤC

Lời cam đoan	
Lời cảm ơn	
Mục lục	
Danh mục các ký hiệu, các chữ viết tắt	
Danh mục các bảng	
Danh mục các hình	
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	1
1. Lí do chọn đề tài .....	1
2. Mục đích.....	2
3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu .....	3
4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài .....	3
5. Những điểm mới của luận án .....	4
<b>Chương 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT</b> .....	6
1.1. Cơ sở lý thuyết hóa học lượng tử.....	6
1.1.1. Phương trình Schrödinger ở trạng thái dừng.....	6
1.1.1.1. Toán tử Hamilton .....	6
1.1.1.2. Hàm sóng của hệ nhiều electron .....	6
1.1.2. Mô hình gần đúng Born-Oppenheimer.....	7
1.1.3. Bộ hàm cơ sở.....	7
1.1.4. Nguyên lý biến phân .....	7
1.1.5. Tương quan electron .....	8
1.1.6. Các phương pháp gần đúng.....	8
1.1.6.1. Phương pháp bán kinh nghiệm .....	8
1.1.6.2. Phương pháp tính từ đầu (ab-initio).....	8
1.1.6.3. Phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT).....	9
1.1.7. Bề mặt thế năng (PES).....	10
1.2. Cơ sở lý thuyết động hóa học .....	11
1.2.1. Phương trình Arrhenius .....	11

1.2.2. Thuyết va chạm .....	11
1.2.3. Thuyết trạng thái chuyển tiếp (TST).....	12
1.2.4. Thuyết RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Macus).....	14
<b>Chương 2. TỔNG QUAN VỀ HỆ CHẤT NGHIÊN CỨU VÀ PHƯƠNG PHÁP TÍNH .....</b>	<b>18</b>
2.1. Tổng quan về hệ chất nghiên cứu .....	18
2.2. Phương pháp tính.....	22
<b>Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>26</b>
3.1. Một số thông số nhiệt động và thông số cấu trúc của axit fulminic (HCNO) và các cấu tử. ....	26
3.2. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với gốc hydroxyl (OH) .....	28
3.2.1. Dự đoán khả năng phản ứng.....	29
3.2.2. Bề mặt thế năng .....	30
3.2.3. Các thông số nhiệt động học .....	41
3.2.5. Nhận xét .....	45
3.3. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với gốc mercapto (SH).....	45
3.3.1. Dự đoán khả năng phản ứng.....	46
3.3.2. Bề mặt thế năng .....	46
3.3.3. Các thông số nhiệt động học .....	54
3.3.4. Nhận xét .....	56
3.4. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với gốc amino (NH <sub>2</sub> ).....	57
3.4.1. Dự đoán khả năng phản ứng.....	57
3.4.2. Bề mặt thế năng .....	58
3.4.3. Các thông số nhiệt động học .....	65
3.4.4. Nhận xét .....	67
3.5. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với gốc methyl (CH <sub>3</sub> ).....	68
3.5.1. Dự đoán khả năng phản ứng.....	68
3.5.2. Bề mặt thế năng .....	68
3.5.3. Các thông số nhiệt động học .....	76

3.5.4. Nhận xét .....	79
3.6. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với nguyên tử Flo (F).....	80
3.6.1. Bề mặt thế năng.....	80
3.6.2. Các thông số nhiệt động học.....	85
3.6.3. Nhận xét.....	87
3.7. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với nguyên tử hidro (H). .....	88
3.7.1. Bề mặt thế năng.....	88
3.7.2. Các thông số nhiệt động học.....	94
3.7.3. Nhận xét.....	95
3.8. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với gốc etinyl (C <sub>2</sub> H).....	96
3.8.1. Bề mặt thế năng.....	96
3.8.2. Các thông số nhiệt động học.....	103
3.8.3. Nhận xét.....	105
3.9. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với gốc phenyl (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).....	106
3.9.1. Bề mặt thế năng.....	106
3.9.2. Các thông số nhiệt động học.....	113
3.9.3. Nhận xét.....	115
3.10. Phản ứng của axit fulminic (HCNO) với HF. ....	116
3.10.1. Bề mặt thế năng.....	116
3.10.2. Các thông số nhiệt động học.....	120
3.10.3. Nhận xét.....	122
3.11. Hằng số tốc độ phản ứng HCNO + OH .....	122
3.11.1. Sự tính theo lý thuyết TST cho hằng số tốc độ của ba hướng phản ứng đầu vào .....	122
3.11.2. Sự tính theo lý thuyết VTST cho hằng số tốc độ của quá trình HCNO+OH → HC(OH)NO (IS1).....	123
3.11.3. Sự tính theo lý thuyết RRKM cho hằng số tốc độ của phản ứng giữa gốc OH với C trong HCNO và hằng số tốc độ tổng (k <sub>tot</sub> ).....	125
3.12. Hằng số tốc độ phản ứng HCNO + H.....	127



3.12.1. Sự tính theo lý thuyết TST cho hằng số tốc độ của ba hướng phản ứng đầu vào .....	127
3.12.2. Sự tính theo lý thuyết RRKM cho hằng số tốc độ của phản ứng giữa nguyên tử H với C trong HCNO và hằng số tốc độ tổng ( $k_{tot}$ ).....	128
<b>KẾT LUẬN</b> .....	130
<b>KHUYẾN NGHỊ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO</b> .....	131
<b>DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ</b> .....	132
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	134
<b>PHỤ LỤC</b> .....	PL1

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1: Nhiệt hình thành, ái lực electron và năng lượng ion hóa của HCNO .....	27
Bảng 3.2.1: Năng lượng HOMO và LUMO của HCNO và OH .....	29
Bảng 3.2.2: Độ mềm của các nguyên tử trong HCNO và OH .....	29
Bảng 3.2.3: So sánh $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ của 16 đường phản ứng trong hệ HCNO+OH .....	42
Bảng 3.2.4: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của 16 đường phản ứng hệ HCNO+OH .....	43
Bảng 3.3.1: So sánh $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ của 14 đường phản ứng trong hệ HCNO+SH .....	54
Bảng 3.3.2: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của 14 đường phản ứng hệ HCNO+SH .....	55
Bảng 3.4.1: So sánh $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng trong hệ HCNO+NH <sub>2</sub> .....	65
Bảng 3.4.2: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng hệ HCNO+NH <sub>2</sub> .....	66
Bảng 3.5.1: So sánh $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ của 18 đường phản ứng trong hệ HCNO+CH <sub>3</sub> .....	77
Bảng 3.5.2: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của 18 đường phản ứng trong hệ HCNO+CH <sub>3</sub> .....	78
Bảng 3.6.1: So sánh $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng trong hệ HCNO+F .....	85
Bảng 3.6.2: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng hệ HCNO+F .....	86
Bảng 3.7.1: So sánh $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng trong hệ HCNO+H .....	94
Bảng 3.7.2: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng hệ HCNO+H .....	95
Bảng 3.8.1: So sánh $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ của 13 đường phản ứng trong hệ HCNO+CH <sub>3</sub> .....	103
Bảng 3.8.2: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của 13 đường phản ứng trong hệ HCNO+C <sub>2</sub> H .....	104
Bảng 3.9.1: Nhiệt phản ứng ( $\Delta_r H^0_{298}$ ) và nhiệt hình thành của sản phẩm ( $\Delta_f H^0_{298}$ ) trong hệ HCNO + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	113
Bảng 3.9.2: $\Delta_r S^0_{298}$ , $\Delta_r G^0_{298}$ của các đường phản ứng trong hệ HCNO + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	115
Bảng 3.10.1: So sánh $\Delta H^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng trong hệ HCNO+HF .....	120
Bảng 3.10.2: $\Delta S^0_{298\text{pu}}$ , $\Delta G^0_{298\text{pu}}$ của các đường phản ứng hệ HCNO+HF .....	121
Bảng 3.11.1: Hằng số tốc độ phản ứng tính theo lý thuyết TST cho ba hướng đầu vào HCNO + OH → CNO + H <sub>2</sub> O (k <sub>a</sub> ); HCNO + OH → HCN(OH)O (k <sub>b</sub> ); HCNO + OH → HCNO-OH (k <sub>c</sub> ) .....	123