

## Vận dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ nghiên cứu cơ chế phản ứng $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HS}^\bullet$

A Density Functional Investigation of the Reaction Mechanism of  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HS}^\bullet$

Nguyễn Trọng Nghĩa<sup>1\*</sup>, Nguyễn Hồng Dương<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Tuệ<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Minh Huệ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

<sup>2</sup> Trường Đại học Sư phạm Hà Nội - Số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 24-5-2019; chấp nhận đăng: 27-9-2019

### Tóm tắt

$\text{CH}_3\text{OH}$  là một trong những nhiên liệu thay thế tiềm năng. Bề mặt thế năng của phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HS}^\bullet$  đã được làm sáng tỏ ở mức  $\text{CCSD(T)}/\text{B3LYP}/\text{aug-cc-pVTZ}$ . Kết quả tính toán hóa học lượng tử cho thấy phản ứng chủ yếu xảy ra khi gốc tự do HS tách nguyên tử H trong nhóm OH và  $\text{CH}_3$  qua các hàng rào năng lượng lần lượt là 18,2 và 9,0 kcal/mol. Nhiệt phản ứng tính được ở 0 K của hai sản phẩm tương ứng lần lượt là 13,7 và 5,6 kcal/mol phù hợp tốt với giá trị từ thực nghiệm tương ứng là 14,5 và 5,2 kcal/mol. Tương tự, nhiệt phản ứng ở 298 K và các thông số cấu trúc tính được cho các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm.

Từ khóa: Cơ chế phản ứng, Mercapto radical ( $\text{HS}^\bullet$ ), Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), PES.

### Abstract

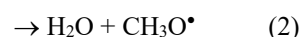
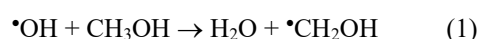
$\text{CH}_3\text{OH}$  is one of potential alternative fuels. Potential energy surface of the  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HS}^\bullet$  reaction has been revealed at the  $\text{CCSD(T)}/\text{B3LYP}/\text{aug-cc-pVTZ}$  level of theory. The chemical quantum results show that the reaction mainly occurs when the HS radical abstracts the H atoms in the OH and  $\text{CH}_3$  group of the  $\text{CH}_3\text{OH}$  molecule via energy barriers at 18.2 and 9.0 kcal/mol, respectively. The predicted heats of reaction at 0 K of the corresponding products, 14.5 và 5.2 kcal/mol, are close to the experimental values, 14.5 và 5.2 kcal/mol, respectively. Similarly, the predicted heats of reaction at 298 K and the predicted geometry parameters for the reactants and products in this work are in good agreement with the available experimental data.

Keywords: Reaction mechanism, Mercapto radical ( $\text{HS}^\bullet$ ), Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), PES.

### 1. Mở đầu

Gần đây,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (metanol) đang nhận được sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu về sự cháy và môi trường do nó là một trong những nhiên liệu tái tạo có nhiều hứa hẹn nhất.[1,2]  $\text{CH}_3\text{OH}$  có thể được sử dụng trực tiếp trong động cơ đốt trong như một nhiên liệu thông thường hoặc được sử dụng trong pin nhiên liệu dựa trên các phản ứng xúc tác điện hóa. Đã có nhiều công trình liên quan đến  $\text{CH}_3\text{OH}$  như xác định cấu trúc phân tử,[3] tần số dao động,[4] và nhiệt hình thành,[5] các công trình nghiên cứu về sự nhiệt phân của  $\text{CH}_3\text{OH}$  ở nhiệt độ cao trong động cơ đốt trong,[6-8] hoặc các phản ứng của chúng với các nguyên tử và các gốc tự do khác nhau trong khí cháy như  $\bullet\text{O}(\text{}^3\text{P})$ ,  $\bullet\text{H}$ ,  $\bullet\text{OH}$ , ... [9-11] Ví dụ, phản ứng của  $\text{CH}_3\text{OH}$  với gốc tự do hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ) đã được báo cáo trong một số công trình nghiên cứu.[11] Đây là một trong những gốc tự do đóng vai trò quan trọng nhất trong phản ứng cháy; nó còn ảnh hưởng đến sự hình

thành và phá hủy tầng ozon cũng như ảnh hưởng tới nhiệt độ toàn cầu. Về mặt lý thuyết, các nghiên cứu cho thấy phản ứng này xảy ra sự tách H ở nhóm  $\text{CH}_3$  và OH như sau:



Sử dụng phương pháp tính khá cao là  $\text{CCSD(T)}/\text{MP2}/6-311+\text{G}(3\text{df},2\text{p})$ , Xu và Lin[11] đã tính được hai đường phản ứng trên có hàng rào năng lượng lần lượt là 1,0 và 3,6 kcal/mol; năng lượng tương quan của các sản phẩm là -21,7 kcal/mol (1) và -13,5 kcal/mol (2); các giá trị này đều phù hợp tốt với thực nghiệm.

Gốc tự do  $\text{HS}^\bullet$  không những có cấu trúc electron giống với gốc tự do  $\bullet\text{OH}$ , mà còn là trung gian quan trọng trong quá trình chuyển hóa lưu huỳnh.[12] Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu về phản ứng của  $\text{CH}_3\text{OH}$  với gốc tự do  $\text{HS}^\bullet$ . Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả bề mặt thế năng (PES) và nhiệt động học của phản ứng giữa hai tác nhân quan trọng này.

\* Địa chỉ liên hệ: Tel: (+84) 24.38680109

Email: trongnghiabk09@gmail.com

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Các tính toán hóa học lượng tử được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 2009.[13] Tất cả các cấu tử trong PES được tối ưu hóa cấu trúc và tính tần số dao động ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ. Các cấu tử được xác định là cực tiểu hay trạng thái chuyển tiếp dựa vào việc phân tích tần số dao động. Các trạng thái chuyển tiếp còn được kiểm tra bằng kết quả tính tọa độ nội phản ứng (IRC). Năng lượng điểm đơn cho mỗi cấu tử được tính ở mức cao hơn là CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Từ các kết quả về thông số nhiệt động của các chất đầu (RA) và sản phẩm (PR) ở điều kiện tiêu chuẩn, xác định được biến thiên entanpi, thế năng nhiệt đẳng áp và entropi đối với mỗi đường phản ứng. Trong đó, biến thiên entanpi của phản ứng được so sánh với các giá trị từ thực nghiệm có sẵn ở cả hai nhiệt độ là 0 và 298 K.[14-16]

## 3. Kết quả và thảo luận

Trước tiên, chúng tôi tiến hành tối ưu hóa cấu trúc của CH<sub>3</sub>OH và HS\* bằng các phương pháp khác nhau, gồm: MP2/aug-cc-pVDZ, BHandHLYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVDZ và B3LYP/aug-cc-pVTZ. Sau đó, so sánh các giá trị tối ưu được với các giá trị thực nghiệm có sẵn. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy sự phù hợp khá tốt giữa các giá trị tính bằng các phương pháp khác nhau và phù hợp với các giá trị thực nghiệm. Ví dụ, đối với CH<sub>3</sub>OH, độ dài các liên kết tính được của chúng tôi lần lượt là 1,103, 1,094, 1,102, 1,094 Å (cho liên kết C-H) và 0,966, 0,952, 0,964, 0,961 Å (cho liên kết O-H) khi tính theo các phương pháp MP2/aug-cc-pVDZ, BHandHYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ. Trong khi đó, các giá trị thực nghiệm được công bố bởi Venkateswarlu và cộng sự[3] tương ứng là 1,096 ± 0,010 và 0,956 ± 0,015 Å. Tương tự, các góc liên kết ∠HCH và ∠COH tính được theo bốn phương pháp trên và thực nghiệm

**Bảng 1.** So sánh cấu trúc của các chất phản ứng (CH<sub>3</sub>OH và HS\*) tính theo các phương pháp khác nhau và thực nghiệm.

Độ dài (Å)/ Góc (°)	MP2/aug-cc-pVDZ	BHandHLYP/aug- cc-pVDZ	B3LYP/aug-cc- pVDZ	B3LYP/aug-cc- pVTZ	Thực nghiệm <sup>a,b</sup>
rC-H	1,103	1,094	1,102	1,094	1,096 ± 0,010 <sup>a</sup>
rC-O	1,434	1,410	1,427	1,423	1,427 ± 0,007 <sup>a</sup>
rO-H	0,966	0,952	0,964	0,961	0,956 ± 0,015 <sup>a</sup>
∠HCH	109,3	109,0	109,1	109,0	108,87 ± 2 <sup>a</sup>
∠COH	107,9	109,5	108,9	109,0	109,03 ± 0,75 <sup>a</sup>
∠HCOH	180,0	180,0	180,0	180,0	180 <sup>a</sup>
rS-H	1,354	1,349	1,361	1,349	1,341 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> từ tài liệu 3; <sup>b</sup> từ tài liệu 17

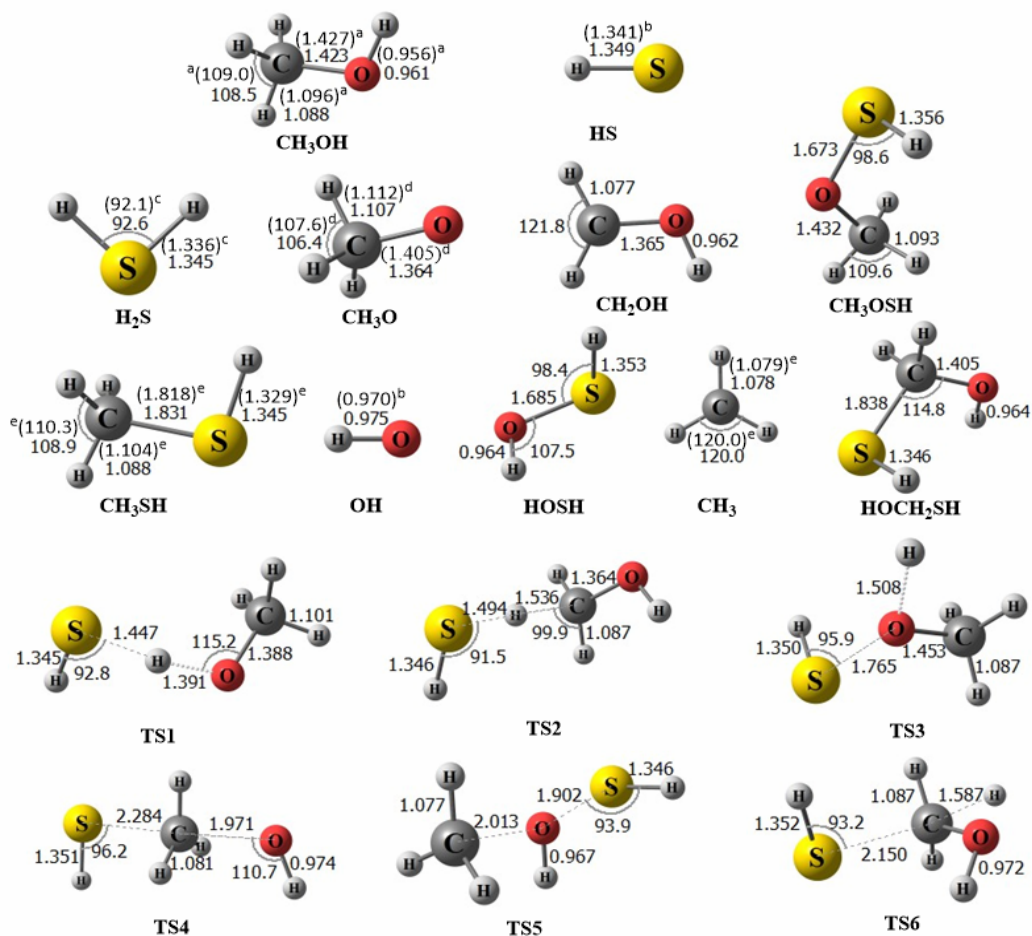
(trong ngoặc đơn) lần lượt là 109,3°, 109,0°, 109,0°, 108,9° (108,87 ± 2°) và 107,9°, 109,5°, 108,9°, 109,0° (109,03 ± 0,75°) (bảng 1). Kết quả đó cho thấy phương pháp B3LYP/aug-cc-pVTZ phù hợp hơn cả và cho kết quả gần với thực nghiệm. Do đó, chúng tôi sử dụng phương pháp B3LYP/aug-cc-pVTZ để tối ưu hóa cấu trúc cho tất cả các cấu tử trong PES của phản ứng.

### PES của phản ứng CH<sub>3</sub>OH + HS\*

Các cấu tử trong PES được trình bày ở hình 1; PES ở hình 2. Trong đó, ký hiệu RA cho các chất tham gia phản ứng, TS<sub>i</sub> là các trạng thái chuyển tiếp (TS1, TS2,..., TS6) và PR<sub>i</sub> là các sản phẩm tương ứng (PR1, PR2,..., PR6).

Gốc tự do HS\* khi phản ứng với phân tử CH<sub>3</sub>OH, có thể tấn công vào nhóm OH hoặc nhóm CH<sub>3</sub> tạo thành các sản phẩm PR1 (H<sub>2</sub>S + CH<sub>3</sub>O\*) và PR2 (H<sub>2</sub>S + \*CH<sub>2</sub>OH) tương ứng. Ngoài ra, gốc HS\* có thể thay thế các nguyên tử H hoặc nhóm OH, CH<sub>3</sub> trong phân tử CH<sub>3</sub>OH tạo thành các sản phẩm PR3 (CH<sub>3</sub>OSH + H\*), PR4 (CH<sub>3</sub>SH + \*OH), PR5 (HOSH + \*CH<sub>3</sub>) và PR6 (HSCH<sub>2</sub>OH + H\*). Trong đó, các đường phản ứng tạo thành PR1 và PR2 có năng lượng thấp hơn các đường tạo thành PR3, PR4, PR5, PR6.

*Đường phản ứng PR1 (CH<sub>3</sub>O\* + H<sub>2</sub>S) và PR2 (\*CH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>S):* Ở 2 đường phản ứng này, gốc HS\* tách 1 nguyên tử H của nhóm OH tạo thành H<sub>2</sub>S và gốc tự do CH<sub>3</sub>O\* (PR1: 13,7 kcal/mol) theo hướng TS1 (18,2 kcal/mol). Hoặc gốc HS\* kết hợp với nguyên tử H của nhóm CH<sub>3</sub> tạo thành H<sub>2</sub>S + \*CH<sub>2</sub>OH (PR2: 5,6 kcal/mol) theo hướng TS2 (9,0 kcal/mol). Các đường phản ứng này đều có hàng rào năng lượng khá thấp, năng lượng trạng thái chuyển tiếp chỉ xấp xỉ hoặc cao hơn không đáng kể so với năng lượng của sản phẩm. Cấu trúc phân tử của các chất phản ứng của chúng tôi cho kết quả rất gần thực nghiệm như đã phân tích ở trên.



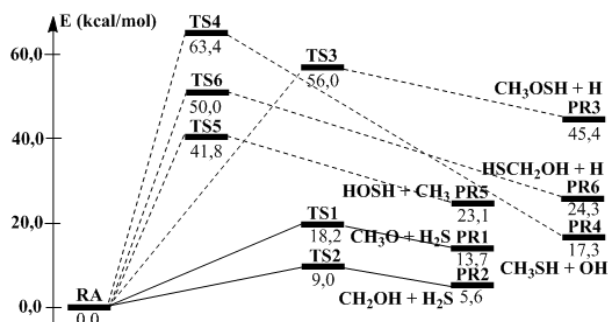
**Hình 1.** Cấu trúc hình học các cấu tử trong PES của phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{SH}$  được tối ưu ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ. (Dấu chấm (.) thay cho dấu phẩy trong phần thập phân. Độ dài liên kết tính theo Angstrom (Å), góc liên kết tính theo độ (°)). <sup>a,b,c,d,e</sup> Từ các tài liệu tham khảo.[3,17-20]

Tương tự, các kết quả tính toán cấu trúc cho các phân tử chất sản phẩm  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ ,  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$  và  $\text{H}_2\text{S}$  cũng cho thấy sự phù hợp tốt với thực nghiệm (xem hình 2). Về năng lượng của hai sản phẩm PR1 và PR2, kết quả tính của chúng tôi ở mức CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ cũng rất gần với thực nghiệm (xem phần sau). Nghiên cứu trạng thái chuyển tiếp của 2 đường phản ứng, kết quả tính toán về cấu trúc của hai trạng thái ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ, chúng tôi thấy có sự phù hợp với lý thuyết trạng thái chuyển tiếp cũng như với các nghiên cứu trước đó. Cụ thể, đối với TS1, kết quả tính độ dài liên kết O-H là 1,391 Å. Kết quả này lớn hơn độ dài liên kết đơn tương ứng trong phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$  (0,961 Å), chứng tỏ đã có sự phá vỡ các liên kết giữa H và O của metanol. Độ dài liên kết H-S trong TS1 là 1,447 Å, cho thấy đang có sự hình thành liên kết mới, phù hợp với sự chuyển H từ nhóm OH và  $\text{CH}_3$  tới gốc tự do  $\text{HS}^\bullet$ . Độ dài liên kết C-O trong TS1 là 1,388 Å, nhỏ hơn độ dài liên kết trong phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$  (1,423 Å), và lớn hơn độ dài liên kết trong gốc  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  (1,364 Å). Điều này cho thấy có sự chuyển mật độ electron từ liên kết O-H đã bị đứt gãy

sang liên kết C-O làm rút ngắn liên kết này từ  $\text{CH}_3\text{OH}$  sang TS1 đến sản phẩm  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  (hình 1). So sánh hệ phản ứng trong nghiên cứu này với phản ứng của  $\text{CH}_3\text{OH}$  với các gốc tự do  $\bullet\text{CH}_3$  và  $\bullet\text{SiH}_3$ , chúng tôi cũng thấy sự phù hợp của TS1. Cụ thể, khoảng cách giữa O-H và H đến nguyên tử trung tâm của gốc tự do trong hệ  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{CH}_3$  (lần lượt là 1,206 và 1,303 Å) và hệ  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{SiH}_3$  (1,441 và 1,580 Å). Chú ý rằng cả hai liên kết quan trọng này trong phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HS}^\bullet$  dài hơn so với hệ  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{CH}_3$  nhưng lại ngắn hơn so với hệ  $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{SiH}_3$ . Có thể giải thích khác biệt này do sự chênh lệch bán kính nguyên tử giữa các nguyên tố trung tâm C, Si và S.

Tương tự, đối với trạng thái chuyển tiếp TS2, độ dài các liên kết C-H và S-H lần lượt là 1,536 và 1,494 Å; các liên kết này dài hơn độ dài liên kết tương ứng của phân tử metanol và gốc  $\text{HS}^\bullet$  (1,088 và 1,349 Å). TS2 cũng có liên kết C-O ngắn hơn so với chất phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH}$  ban đầu (hình 1). Điều này chứng tỏ đã có sự tách hydro ở nhóm  $\text{CH}_3$  trong phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$ , làm tăng mật độ electron vào liên kết C-O. Các liên

kết khác như O-H gần như không bị ảnh hưởng khi có giá trị gần như không thay đổi khi đi từ chất đầu đến TS2 thành sản phẩm  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$  (hình 1).



**Hình 2.** Bề mặt thế năng phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HS}^\bullet$  được tính ở mức CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Mỗi trạng thái chuyển tiếp TS1 và TS2 có tần số ảo duy nhất, lần lượt là  $878,4i \text{ cm}^{-1}$  và  $778,0i \text{ cm}^{-1}$ , phù hợp với sự chuyển H từ nhóm OH và  $\text{CH}_3$  tới gốc tự do  $\text{HS}^\bullet$ . Điều này chứng tỏ các trạng thái chuyển tiếp TS1 và TS2 tính toán được dẫn tới hình thành các sản phẩm PR1 và PR2, tương ứng, như đã phân tích là hợp lý. Ngoài ra, giá trị  $S^2$  đối với TS1 tính ở mức B3LYP/aug-cc-pVTZ và CCSD(T)/aug-cc-pVTZ lần lượt là 0,758 và 0,775; đối với TS2, các giá trị này tương ứng là 0,756 và 0,789. Kết quả này cho thấy độ nhiễu spin của chúng là không đáng kể.

*Đường phản ứng PR3 ( $\text{CH}_3\text{OSH} + \text{H}^\bullet$ ), PR4 ( $\text{CH}_3\text{SH} + \bullet\text{OH}$ ), PR5 ( $\text{HOSH} + \bullet\text{CH}_3$ ) và PR6 ( $\text{HSCH}_2\text{OH} + \text{H}^\bullet$ ):* Đường phản ứng PR4 được tạo thành khi các chất phản ứng vượt qua hàng rào năng lượng TS4. PR4 có năng lượng tương quan so với chất phản ứng không quá cao (17,3 kcal/mol), tuy nhiên trạng thái chuyển tiếp TS4 có tương quan năng lượng rất cao, lên tới 63,4 kcal/mol. Điều này có thể giải thích: gốc  $\bullet\text{OH}$  tách ra khỏi phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$  và gốc  $\text{HS}^\bullet$  thay thế vào vị trí này. Năng lượng cần thiết để phân ly liên kết C-O là lớn làm TS4 có mức năng lượng rất cao. Khoảng cách giữa 2 nguyên tử C-O, C-S là 1,970 và 2,266 Å, nằm trung gian so với độ dài của các liên kết tương ứng trong chất phản ứng và sản phẩm.

**Bảng 2.** So sánh nhiệt phản ứng ở 0 K và 298 K tính theo CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ với các giá trị tương ứng từ thực nghiệm.

	$\Delta H^\circ_0$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ_{0,\text{tn}}[14-16]$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ_{298}$ (kcal/mol)	$\Delta H^\circ_{298,\text{tn}}[14-16]$ (kcal/mol)
<b>PR1</b> ( $\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{S}$ )	13,7	14,5	13,8	14,6
<b>PR2</b> ( $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{S}$ )	5,6	5,2	6,0	5,6
<b>PR3</b> ( $\text{CH}_3\text{OSH} + \text{H}^\bullet$ )	45,4	---	45,4	---
<b>PR4</b> ( $\text{CH}_3\text{SH} + \text{OH}^\bullet$ )	17,3	18,0	17,5	17,9
<b>PR5</b> ( $\text{HOSH} + \text{CH}_3^\bullet$ )	23,1	---	23,4	---
<b>PR6</b> ( $\text{HSCH}_2\text{OH} + \text{H}^\bullet$ )	24,3	---	24,3	---

Các sản phẩm PR5 và PR6 có năng lượng tương quan cao hơn một chút so với PR4, lần lượt là 23,1 và 24,6 kcal/mol. Các phản ứng xảy ra theo hướng sau: gốc  $\text{HS}^\bullet$  tương tác với nhóm  $\text{CH}_3$ , làm tách ra 1 H, hoặc làm tách cả nhóm  $\text{CH}_3$  ra khỏi phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$ , đồng thời tạo liên kết giữa S và phần còn lại. Các trạng thái chuyển tiếp tương ứng của hai đường phản ứng này nhìn chung có năng lượng tương quan tương đối cao, lần lượt là 41,8 kcal/mol (TS5) và 50,0 kcal/mol (TS6).

Đường phản ứng PR3 có năng lượng tương quan cao nhất, lên đến 45,4 kcal/mol. Giải thích về cách tạo thành sản phẩm, thông qua tính toán, ta thấy gốc  $\text{HS}^\bullet$  tấn công vào nhóm OH, làm tách ra một nguyên tử H tự do, đồng thời tạo ra liên kết giữa nguyên tử O và S. Trạng thái chuyển tiếp có năng lượng tương quan rất cao, lên đến 56,0 kcal/mol.

*Thông số nhiệt động học của phản ứng  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HS}^\bullet$*

Từ các kết quả nhiệt động và năng lượng phân tử của các chất đầu và sản phẩm tính toán được, chúng tôi xác định được các giá trị nhiệt phản ứng ( $\Delta H^\circ_{\text{pu}}$ ), biến thiên thế đẳng nhiệt-đẳng áp ( $\Delta G^\circ_{\text{pu}}$ ) và biến thiên entropi ( $\Delta S^\circ_{\text{pu}}$ ) ở điều kiện tiêu chuẩn đối với mỗi đường phản ứng. Trong đó, các giá trị nhiệt phản ứng được tính ở cả 0 K và 298 K, đồng thời so sánh với thực nghiệm có sẵn.[14-16] Giá trị cụ thể của  $\Delta H^\circ_{\text{pu}}$  được trình bày trong bảng 2; kết quả  $\Delta G^\circ_{\text{pu}}$  và  $\Delta S^\circ_{\text{pu}}$  ở bảng 3.

Bảng 3 cho thấy các giá trị nhiệt phản ứng được tính bằng phương pháp CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm. Ví dụ, đối với đường phản ứng tạo thành PR2, nhiệt phản ứng tính ở 0 K và 298 K lần lượt là 5,6 và 6,0 kcal/mol. Trong khi các giá trị thực nghiệm tương ứng là 5,2 và 5,6 kcal/mol. Tương tự, với các sản phẩm PR1 và PR4, nhiệt phản ứng tính được của chúng tôi sai khác không quá 0,8 kcal/mol (bảng 2). Điều này chứng tỏ việc sử dụng phương pháp này để tính toán là rất phù hợp.

**Bảng 3.**  $\Delta G^{\circ}_{298\text{pu}}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298\text{pu}}$  của các đường phản ứng theo CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-PVTZ

	$\Delta G^{\circ}_{298\text{pu}}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\circ}_{298\text{pu}}$ (cal/mol.K)
<b>PR1</b> ( $\text{CH}_3\text{O}^{\bullet} + \text{H}_2\text{S}$ )	12,5	4,2
<b>PR2</b> ( $^{\bullet}\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$ )	4,4	5,2
<b>PR3</b> ( $\text{CH}_3\text{OSH} + \text{H}^{\bullet}$ )	48,0	-8,6
<b>PR4</b> ( $\text{CH}_3\text{SH} + ^{\bullet}\text{OH}$ )	17,4	0,3
<b>PR5</b> ( $\text{HOSH} + ^{\bullet}\text{CH}_3$ )	21,8	5,4
<b>PR6</b> ( $\text{HSCH}_2\text{OH} + \text{H}^{\bullet}$ )	27,0	-9,2

Các đường PR3-PR6 có thể bỏ qua do hàng rào năng lượng cao như đã phân tích. Đối với các đường PR1 và PR2,  $\Delta S^{\circ}_{298\text{pu}} > 0$  phản ứng sẽ xảy ra thuận lợi hơn ở nhiệt độ cao. Cả hai đường phản ứng này đều có  $\Delta G^{\circ}_{298\text{pu}}$  không lớn nên có thể xảy ra về phương diện nhiệt động học. Do hàng rào năng lượng của PR2 thấp hơn PR1 khoảng 9,2 kcal/mol nên đường phản ứng PR2 ưu tiên hơn so với đường phản ứng PR1. Như vậy, từ PES và các thông số nhiệt động tính được có thể dự đoán thứ tự ưu tiên của các sản phẩm như sau: PR2 > PR1 >> PR3, PR4, PR5, PR6.

#### 4. Kết luận

Đã thiết lập được bề mặt thế năng, giải thích cơ chế phản ứng giữa  $\text{CH}_3\text{OH}$  với gốc tự do  $\text{HS}^{\bullet}$  ở mức CCSD(T)//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Kết quả tính hóa học lượng tử cho thấy phản ứng tách H tạo thành  $\text{CH}_3\text{O}^{\bullet} + \text{H}_2\text{S}$  và  $^{\bullet}\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$  chiếm ưu thế; có thể bỏ qua các phản ứng thế. Các thông số cấu trúc phân tử và nhiệt phản ứng tính được ở cả 0 K và 298 K trong nghiên cứu này phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2018.33.

#### Tài liệu tham khảo

[1]. E. Marshall, Gasoline: the unclean fuel? Science, 246 (1989), 199–201.  
 [2]. L. A. Morton, N. R. Hunter, H. D. Gesser, Methanol, a fuel for today and tomorrow. Chem. Ind., 16 (1990), 457-562.  
 [3]. P. Venkateswarlu, W. Gordy, Methyl Alcohol II. Molecular Structure, J. Chem. Phys. 23 (1955), 1200.  
 [4]. T. Shimanouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Vol. 1, NSRDS NBS-39, 1972.  
 [5]. L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C. B. Alcock, Thermodynamic Properties of Individual Substances, Fourth Edition, Hemisphere Pub. Co.,

New York, 1989.

[6]. D. Aronowitz, D.W. Naegeli, I. Glassman, Kinetics of the pyrolysis of methanol, J. Phys. Chem. 81 (1977), 2555-9.  
 [7]. P. H. Cribb, J. E. Dove, S. Yamazaki, A shock tube study of methanol pyrolysis, Symp. Int. Combust. Proc. 20 (1985), 779-787.  
 [8]. Y. Hidaka, T. Oki, H. Kawano, T. Higashihara, Thermal decomposition of methanol in shock waves, J. Phys. Chem. 93 (1989), 7134-9.  
 [9]. E. F. V. Carvalho, A. N. Barauna, F. B. C. Machado, O. Roberto-Neto, Theoretical calculations of energetics, structures, and rate constants for the H +  $\text{CH}_3\text{OH}$  hydrogen abstraction reactions, Chem. Phys. Lett. 463 (2008), 33-37.  
 [10]. J. T. Jodkowski, M. T. Rayez, J. C. Rayez, T. Bérces, S. Dóbbé, Theoretical Study of the Kinetics of the Hydrogen Abstraction from Methanol. 3. Reaction of Methanol with Hydrogen Atom, Methyl, and Hydroxyl Radicals, J. Phys. Chem. A 103 (1999), 3750.  
 [11]. S. Xu, M. C. Lin, Theoretical study on the kinetics for OH reactions with  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Proc. Combust. Inst. 31 (2007), 159-166.  
 [12]. J. Yan, J. Yang, Z. Liu, SH radical: the key intermediate in sulfur transformation during thermal processing of coal, Environ. Sci. Technol., 39 (2005), 5043.  
 [13]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.  
 [14]. W. Malcolm, Jr. Chase, Nist-Janaf thermochemical Tables, Fourth Edition, American Institute of Physics, New York, USA, 1998.  
 [15]. J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere, New York, 1989.  
 [16]. M. Frenkel, K. N. Marsh, R. C. Wilhoit, G. J. Kabo, G. N. Roganov, Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State, Thermodynamics Research Center, College Station, TX, 1994.  
 [17]. K. P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co., 1979.  
 [18]. G. Herzberg, Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, Van Nostrand, New York, 1966.  
 [19]. J. Charles, A theoretical potential energy surface study of several states of the methoxy radical, J. Chem. Phys., 76 (1982), 505-515.  
 [20]. R. L. Cook, F. C. De Lucia, P. Helminger, Molecular Force Field and Structure of Hydrogen Sulfide: Recent Microwave Results, J. Mol. Struct. 28 (1975), 237-246.