

研究论文

CH₂SH与NO₂双自由基反应机理的理论研究

辛景凡^a 王文亮^{*},^a 王渭娜^a 张越^a 吕剑^b

(^a陕西省大分子科学重点实验室 陕西师范大学化学与材料科学学院 西安 710062)

(^b西安近代化学研究所 西安 710065)

收稿日期 2008-10-9 修回日期 2009-3-2 网络版发布日期 2009-10-14 接受日期 2009-5-5

摘要

在B3LYP/6-311++G(2df,p)水平上优化了标题反应驻点物种的几何构型,并在相同水平上通过频率计算和内禀反应坐标(IRC)分析对过渡态结构及连接性进行了验证.采用双水平计算方法HL//B3LYP/6-311++G(2df,p)对所有驻点及部分选择点进行了单点能校正,构建了CH₂SH+NO₂反应体系的单重态反应势能剖面.研究表明,CH₂SH与NO₂反应体系存在4条主要反应通道,两个自由基中的C与N首先进行单重态耦合,形成稳定的中间体HSCH₂NO₂ (a).中间体a经过C—N键断裂和H(1)—O(2)形成过程生成主要产物P1 (CH₂S+trans-HONO),此过程需克服124.1 kJ·mol⁻¹的能垒.中间体a也可以经过C—N键断裂及C—O键形成转化为中间体HSCH₂ONO (b),此过程的能垒高达238.34 kJ·mol⁻¹.b再经过一系列的重排异构转化得到产物P2 (CH₂S+cis-HONO),P3 (CH₂S+HNO₂)和P4 (SCH₂OH+NO).所有通道均为放热反应,反应能分别为-150.37, -148.53, -114.42和-131.56 kJ·mol⁻¹.标题反应主通道R→a→TSa/P1→P1的表观活化能为-91.82 kJ·mol⁻¹,此通道在200~3000 K温度区间内表观反应速率常数三参数表达式为kCVT/SCT=8.3×10⁻⁴⁰T^{4.4}exp(12789.3/T) cm³·molecule⁻¹·s⁻¹.

关键词

CH₂SH NO₂- 密度泛函理论 反应机理 速率常数

分类号 O641

DOI:

通讯作者:

王文亮 wlwang@snnu.edu.cn

作者个人主页:

辛景凡^a 王文亮^{*};^a 王渭娜^a 张越^a 吕剑^b

扩展功能

本文信息

▶ [Supporting info](#)

▶ [PDF](#) (643KB)

▶ [\[HTML全文\]](#) (0KB)

▶ [参考文献\[PDF\]](#)

▶ [参考文献](#)

服务与反馈

▶ [把本文推荐给朋友](#)

▶ [加入我的书架](#)

▶ [加入引用管理器](#)

▶ [引用本文](#)

▶ [Email Alert](#)

相关信息

▶ [本刊中 包含 “](#)

[CH₂SH”的 相关文章](#)

▶ [本文作者相关文章](#)

· [辛景凡,王文亮,王渭娜,张越,吕剑](#)