

• 研究论文 •

## CH<sub>3</sub>SH 与 NO<sub>2</sub> 的反应机理及动力学

许保恩<sup>a,b</sup> 李晓艳<sup>a</sup> 曾艳丽<sup>a</sup> 孟令鹏<sup>\*,a</sup> 张萍<sup>b</sup> 刘占荣<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>河北师范大学计算量子化学研究所 石家庄 050016)

(<sup>b</sup>石家庄学院化工学院 石家庄 050035)

**摘要** 在 G3B3, CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)水平上详细研究了 CH<sub>3</sub>SH 与基态 NO<sub>2</sub> 的微观反应机理. 在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平得到了反应势能面上所有反应物、过渡态和产物的优化构型, 通过振动频率分析和内禀反应坐标(IRC)跟踪验证了过渡态与反应物和产物的连接关系. 在 CCSD(T)/6-311++G(d,p)和 G3B3 水平计算了各物种的能量, 得到了反应势能面. 利用经典过渡态理论(TST)与变分过渡态理论(CVT)并结合小曲率隧道效应模型(SCT), 分别计算了在 200~3000 K 温度范围内的速率常数  $k^{\text{TST}}$ ,  $k^{\text{CVT}}$  和  $k^{\text{CVT/SCT}}$ . 研究表明, 该反应体系共存在 5 个反应通道, 其中 N 进攻巯基上 H 原子生成 CH<sub>3</sub>S+HNO<sub>2</sub> 的通道活化势垒较低, 为主要反应通道. 动力学数据也表明, 该通道在 200~3000 K 计算温度范围内占绝对优势, 拟合得到的速率常数表达式为  $k_1^{\text{CVT/SCT}} = 1.93 \times 10^{-16} T^{0.21} \exp(-558.2/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**关键词** CH<sub>3</sub>SH; NO<sub>2</sub>; 反应机理; 速率常数

## Reaction Mechanisms and Kinetics for the Reaction of CH<sub>3</sub>SH+NO<sub>2</sub>

Xu, Baoen<sup>a,b</sup> Li, Xiaoyan<sup>a</sup> Zeng, Yanli<sup>a</sup> Meng, Lingpeng<sup>\*,a</sup>  
Zhang, Ping<sup>b</sup> Liu, Zhanrong<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>Institute of Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

(<sup>b</sup>College of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035)

**Abstract** The reaction mechanism of CH<sub>3</sub>SH with NO<sub>2</sub> was investigated by using the density functional theory. The optimum geometries and frequencies of the reactants, transition states and products were computed at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. Stationary points of the reaction channels were confirmed by the vibration analysis and the intrinsic reaction coordinate (IRC) tracing. The species energies at all stationary points were corrected by single-point calculations at the G3B3 and CCSD(T)/6-311++G(d,p) levels. The rate constants of the reactions were evaluated by means of the classical transition state theory and the canonical variational transition state theory in which the small-curvature tunneling correction was included. Five possible reaction channels have been identified for the title reaction. Based on the potential energy surface and the kinetics, it can be concluded that the major reaction channel is the hydrogen abstraction of SH by N atom of NO<sub>2</sub>, leading to the formation of CH<sub>3</sub>S and HNO<sub>2</sub>. In the temperature range of 200~3000 K, the overall rate constants are of positive temperature dependence, and the rate constant of channel R→TS1→P1 can be described by the expression as  $k_1^{\text{CVT/SCT}} = 1.93 \times 10^{-16} T^{0.21} \exp(-558.2/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Keywords** CH<sub>3</sub>SH; NO<sub>2</sub>; reaction mechanism; rate constant

\* E-mail: menglp@mail.hebtu.edu.cn; Tel.: 0311-86268143.

Received February 17, 2009; revised April 14, 2009; accepted May 18, 2009.

国家自然科学基金(Nos. 20771033, 20801017)、河北省自然科学基金(Nos. B2008000141, B2008000138)、河北省教育厅科学研究项目(No. 2007123)资助项目.

含硫物质的氧化及生物分解过程所释放的  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{S}$  和  $\text{CH}_2\text{SH}$  等含硫小分子有机物已成为大气环境的主要污染源之一<sup>[1,2]</sup>.  $\text{CH}_3\text{SH}$  和  $\text{CH}_3\text{S}$  是大气中重要的有机硫化物, 约占大气中有机硫化物的 10%<sup>[3]</sup>, 对大气环境和生物圈有着非常重要的影响<sup>[4]</sup>, 如环境的恶化、酸雨的形成和臭氧层的破坏等. 因此, 这些含硫小分子有机物的稳定性及其在大气中的反应活性一直受到科研工作者的广泛关注<sup>[5-15]</sup>.

近些年, 人们围绕  $\text{CH}_3\text{SH}$  及自由基  $\text{CH}_3\text{S}$  与  $\text{NO}_x$  的反应机理做了许多实验和理论研究<sup>[16-27]</sup>. 在实验方面, Niki 等<sup>[16]</sup>用 UV 和 IR 光谱法检测到  $\text{CH}_3\text{S}$  与  $\text{NO}$  反应的主要产物为  $\text{CH}_3\text{SNO}$ . Balla 等<sup>[17]</sup>在 298~510 K 下拟合了  $\text{CH}_3\text{S}$  与  $\text{NO}$  反应的速率表达式, 并提出了生成  $\text{CH}_2\text{S}$  和  $\text{HNO}$  的氢抽提通道. Tyndall<sup>[18]</sup>, Wang<sup>[19]</sup>和 Turnipseed<sup>[20]</sup>等分别采用激光光解-激光诱导荧光(LP/LIF)方法研究了  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO} + \text{NO}$  的反应动力学性质. Balla 等<sup>[23-25]</sup>用气相色谱-质谱联用技术研究了  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}$  的反应, 并在  $1.99 \times 10^3 \sim 2.50 \times 10^5$  Pa 条件下采用质谱分析了  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应的产物, 提出了  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应分别生成(a)  $\text{CH}_3\text{S} + \text{HONO}$ , (b)  $\text{CH}_3\text{S(O)H} + \text{NO}$  和(c)  $\text{CH}_3\text{SNO} + \text{OH}$  的三条反应通道. 在理论方面, 王少坤等<sup>[26,27]</sup>在 G3(MP2)水平上研究了  $\text{CH}_3\text{S}$  与基态  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  的反应机理, 并用多通道 RRKM-TST 模型计算了  $\text{CH}_3\text{S}$  与  $\text{NO}$  的反应动力学, 指出常压低温下以生成  $\text{CH}_3\text{SNO}$  为主, 并证实  $\text{CH}_3\text{S}$  与  $\text{NO}_2$  反应的主产物是  $\text{CH}_3\text{SO}$  和  $\text{NO}$ . 而  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应的理论研究尚未见报道. 我们在已有研究的基础上, 采用量子化学计算方法, 计算分析了  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应可能存在的反应途径, 运用正则变分过渡态理论计算了各反应通道的速率常数, 揭示了该反应体系的微观机理, 对 Balla 等<sup>[24,25]</sup>的实验研究进行了解释和补充, 为大气环境保护提供理论依据.

## 1 计算方法

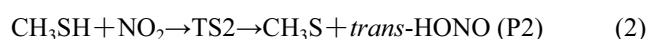
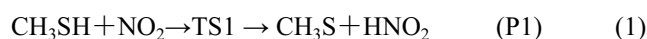
采用密度泛函理论 B3LYP/6-311++G(d,p)方法, 优化了  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应体系的所有反应物、过渡态及产物的几何构型. 通过振动频率分析, 确认了势能面上各驻点的性质, 找到了反应的过渡态, 在相同水平上对过渡态进行内禀反应坐标(IRC)跟踪计算, 验证了反应势能面上各过渡态与反应物、产物之间的连接关系. 为了得到体系势能面的更准确信息, 在 B3LYP/6-311++G(d,p)优化构型的基础上, 进一步用 CCSD(T)/6-311++G(d,p)方法和 G3B3 方法对所有驻点进行单点能校

正, 得到了反应体系的势能面和各通道的能量变化, 以上计算由 Gaussian03 程序包<sup>[28]</sup>完成. 为了获得标题反应的动力学信息, 我们采用 Truong 等<sup>[29]</sup>提供的动力学计算程序 VKLab, 运用正则变分过渡态理论计算了在 200~3000 K 温度范围内各反应通道的速率常数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 稳定构型与反应通道

计算结果表明,  $\text{NO}_2$  中的 N 和 O 可分别进攻  $\text{CH}_3\text{SH}$  中巯基和甲基上的 H 原子, 得到四个夺氢通道, 另外 O 还可进攻  $\text{CH}_3\text{SH}$  中的 S, 进行加成消除反应, 共找到  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应的五个可能的反应通道:



在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平, 全优化了各反应通道的反应物、过渡态及产物的几何构型, 如图 1 所示. 所有过渡态经振动频率分析, 均有且只有一个虚频, 各过渡态 IRC 计算的结果与各过渡态的虚频振动模式分析一致, 验证了各过渡态与反应物、中间体和产物的连接关系.

反应通道(1)中,  $\text{NO}_2$  的 N 原子从侧面向  $\text{CH}_3\text{SH}$  巯基上的 H 原子靠近, 随着 H(6), N(7)原子间距离的逐步缩短及 S(5)—H(6)键的伸长, 得到过渡态 TS1. TS1 的唯一虚频值为  $1429i \text{ cm}^{-1}$ , 其虚频振动的合成运动主要表现为 H(6)在 S(5), N(7)原子之间的摆动. TS1 中的 H(6), N(7), O(8)及 O(9)等原子已几乎在一平面上, 说明此过渡态是一种类产物的过渡态. 随着反应的进行, H(6)—N(7)键长逐步缩短, S(5)—H(6)键逐渐拉长直至断裂, 最后生成产物  $\text{CH}_3\text{S}$  和  $\text{HNO}_2$ . 在整个过程中, C(1)—S(5), N(7)—O(8)和 N(7)—O(9)等键的键长变化不明显, 计算结果表明通道(1)主要是 S(5)—H(6)键断裂和 H(6)—N(7)键生成的直接氢抽提过程.

反应通道(2)中,  $\text{NO}_2$  的 O 原子从侧面向  $\text{CH}_3\text{SH}$  巯基上的 H 原子靠近, H(6)—O(7)键长逐渐缩短, 经过过渡态 TS2, 此时其中 H(6), O(7), N(8)和 O(9)几乎也在一个平面上, 其结构已与 *trans*-HONO 类似. 此后, S(5)—H(6)键逐步伸长至断裂, H(6)—O(7)键长继续缩短, 生成产物 P2, 即  $\text{CH}_3\text{S}$  和 *trans*-HONO.

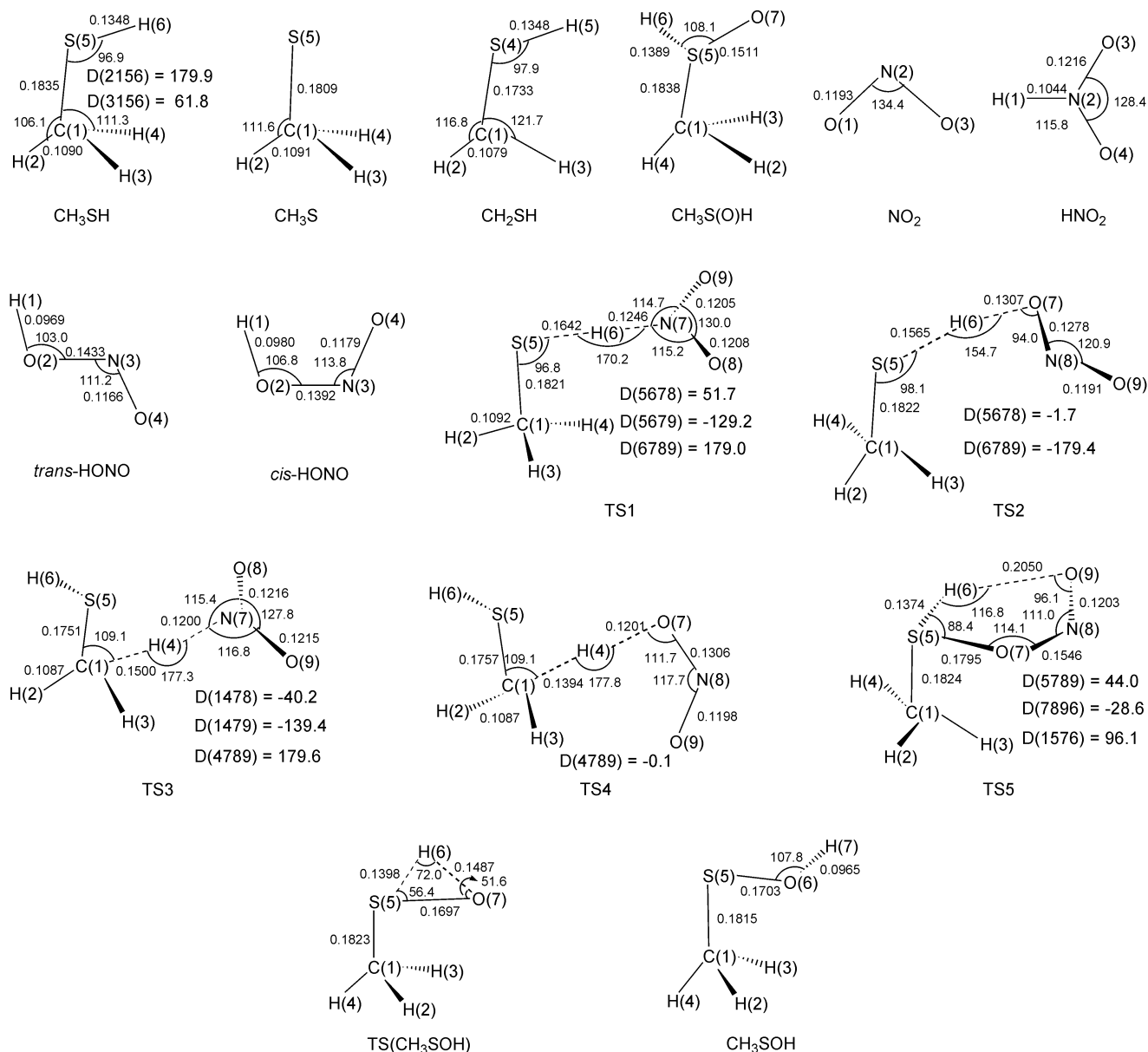


图1 优化得到的反应物、过渡态、产物的几何构型[键长: nm, 键角及两面角:(°)]

Figure 1 The geometries of reactants, transition states and products (Bond lengths are in nm and bond angle and dihedral angle are in degree; D is dihedral angle and the numbers in the following parentheses refer to atom labels shown in the figure)

反应通道(3), (4)与通道(1), (2)过程类似, 也是直接夺氢过程. 在通道(3)中, NO<sub>2</sub>的N原子直接进攻CH<sub>3</sub>SH甲基上的H(4), 经过过渡态TS3, 生成产物P3 (CH<sub>2</sub>SH + HNO<sub>2</sub>), 主要表现为C(1)—H(4)键断裂及H(4)—N(7)键的生成. 在通道(4)中, NO<sub>2</sub>的O原子向CH<sub>3</sub>SH甲基上的H(4)靠近, 经过过渡态TS4, 得到产物P4 (CH<sub>2</sub>SH + cis-HONO), 其中主要是C(1)—H(4)键断裂及H(4)—O(7)键生成.

反应通道(5)中, NO<sub>2</sub>整体从侧面向CH<sub>3</sub>SH的S—H键靠近, S(5)—O(7), H(6)—O(9)原子间距离逐渐缩小, 之后, O(7)向S(5)迁移, O(7)—N(8)键逐步伸长, 形成五

元环过渡态TS5时, S(5)—O(7), O(7)—N(8), H(6)—O(9)键长分别为0.1795, 0.1546, 0.2050 nm, 此时S(5)—O(7)键已形成, H(6)—O(9)键强度较弱. 随反应不断进行, S(5)—O(7)键继续逐步缩短, O(7)—N(8)键逐渐伸长直至断裂, 而S(5)—H(6)键长变化不大, 随着∠H(6)S(5)O(7)由88.4°增大到108.1°, N(8)—O(9)远离, 得到产物P5, 即CH<sub>3</sub>S(O)H和NO. 我们还考察了产物CH<sub>3</sub>S(O)H进一步异构化的过程, CH<sub>3</sub>S(O)H经过三元环过渡态TS(CH<sub>3</sub>SOH), H(6)由S(5)迁移至O(7), 异构化为CH<sub>3</sub>SOH. 在G3B3水平, CH<sub>3</sub>S(O)H → TS(CH<sub>3</sub>SOH) → CH<sub>3</sub>SOH异构化反应的势垒为175.53 kJ·mol<sup>-1</sup>, 反应放

热  $52.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 说明通道(5)的最终产物可能是  $\text{CH}_3\text{SOH}$  和  $\text{NO}$ .

## 2.2 反应势能面

在 B3LYP/6-311++G(d,p)优化构型基础上, 为得到更加可靠的相对能量, 在 CCSD(T)/6-311++G(d,p)水平和 G3B3 水平进一步计算了各物种的能量, 得到了各通道的反应势垒及反应热. 表 1 列出了反应物、过渡态和产物在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平的零点振动能(ZPE)、CCSD(T)/6-311++G(d,p)水平及 G3B3 水平的总能量( $E_T$ )和相对能( $E_R$ ). 图 2 为各反应通道在 G3B3 水平的势能面.

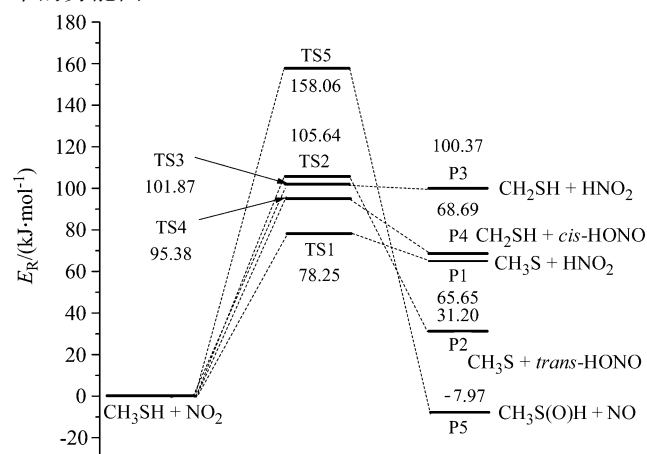


图 2  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应在 G3B3 水平的势能面

Figure 2 Potential energy profile for the  $\text{CH}_3\text{SH} + \text{NO}_2$  reaction at the G3B3 level

从表 1 和图 2 可看出, 在 G3B3 计算水平, 相对于反应物  $\text{CH}_3\text{SH}$  和  $\text{NO}_2$ , 夺氢反应通道(1)~(4)的反应势

垒分别为  $78.25, 105.64, 101.87, 95.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 四个夺氢通道分别吸热  $65.65, 31.20, 100.37, 68.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 而加成消除通道(5)的反应势垒为  $158.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 放热量较小, 仅  $7.97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 由上述数据看出, 通道(1)为吸热反应, 但需克服的势垒最低( $78.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 通道(5)为放热反应, 但放热量小且反应势垒较高( $158.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 从热力学和动力学角度综合分析, 通道(1)更易进行, 因此  $\text{R} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{P1}$  ( $\text{CH}_3\text{S} + \text{HNO}_2$ )通道为主反应通道,  $\text{CH}_3\text{S}$  和  $\text{HNO}_2$  为主反应产物. 另外, 通道(2)~(5)的反应势垒值也不是很大, 在适当条件下, 对应通道的产物也可以得到.

Balla 等<sup>[25]</sup>由实验提出的生成(a)  $\text{CH}_3\text{S} + \text{HONO}$ , (b)  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{H} + \text{NO}$  的通道与我们理论计算所得反应通道(2)、反应通道(5)相一致. 而对生成(c)  $\text{CH}_3\text{SNO} + \text{OH}$  的反应, 经反复寻找, 未能从理论上找到直接生成  $\text{CH}_3\text{SNO}$  和  $\text{OH}$  自由基的通道, 我们认为是中间产物参与竞争反应得到的: 一方面, 作为  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应的主产物  $\text{CH}_3\text{S}$ , 又可与  $\text{NO}_2$  进行反应, Tyndall<sup>[18]</sup>及王少坤<sup>[27]</sup>等已从实验和理论上证实  $\text{CH}_3\text{S}$  与  $\text{NO}_2$  反应的主产物为  $\text{CH}_3\text{SO}$  和  $\text{NO}$ . 此外,  $\text{HONO}$  也可光解生成  $\text{OH}$  自由基和  $\text{NO}$ <sup>[30]</sup>. 这样,  $\text{CH}_3\text{S}$  又可与  $\text{NO}$  发生反应, Niki 等<sup>[16]</sup>已从实验监测到反应主产物为  $\text{CH}_3\text{SNO}$ , 王少坤等<sup>[26]</sup>采用 G3(MP2)方法研究  $\text{CH}_3\text{S}$  与  $\text{NO}$  反应时, 在 G3(MP2)水平,  $\text{CH}_3\text{SNO}$  的能量比  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  低  $140.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SNO}$  是无势垒、无过渡态的主反应过程; 另一方面, 我们利用 Bader<sup>[31,32]</sup>的 AIM (Atoms in Molecules)理论, 计算了反应物  $\text{CH}_3\text{SH}$  和  $\text{NO}_2$  中原子的积分净电荷.  $\text{CH}_3\text{SH}$  中 S 原子的积分净电

表 1  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应体系中各物种的零点能(ZPE)、总能量( $E_T$ )和相对能( $E_R$ )

Table 1 The zero point energies (ZPE), total energies ( $E_T$ ) and relative energies ( $E_R$ ) for various species in the reactions of  $\text{CH}_3\text{SH} + \text{NO}_2$  system

Species	ZPE <sup>a</sup> /a.u.	CCSD(T)/6-311++G(d,p)		G3B3	
		$E_T^b$ /a.u.	$E_R$ /( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$E_T$ /a.u.	$E_R$ /( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{SH} + \text{NO}_2$	0.0547	-642.71040	0.00	-643.48770	0.00
TS1	0.0527	-642.68356	70.73	-643.45801	78.25
TS2	0.0534	-642.66878	109.69	-643.44762	105.64
TS3	0.0518	-642.66882	109.59	-643.44905	101.87
TS4	0.0502	-642.67280	99.09	-643.45151	95.38
TS5	0.0550	-642.63910	187.92	-643.42773	158.06
P1( $\text{CH}_3\text{S} + \text{HNO}_2$ )	0.0573	-642.68408	69.36	-643.46279	65.65
P2( $\text{CH}_3\text{S} + \text{trans-HONO}$ )	0.0555	-642.70049	26.11	-643.47586	31.20
P3( $\text{CH}_2\text{SH} + \text{HNO}_2$ )	0.0529	-642.66899	109.13	-643.44962	100.37
P4( $\text{CH}_2\text{SH} + \text{cis-HONO}$ )	0.0511	-642.68376	70.21	-643.46164	68.69
P5( $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{H} + \text{NO}$ )	0.0546	-642.69462	41.59	-643.49073	-7.97

<sup>a</sup> At the B3LYP/6-311++G(d,p) level; <sup>b</sup> CCSD(T)/6-311++G(d,p)+ZPE.

荷为 0.0548 a.u., NO<sub>2</sub> 中 N 和 O 原子的积分净电荷分别为 0.6804, -0.3390 a.u. 从这些数据看出, CH<sub>3</sub>SH 中 S 积聚了一定量的正电荷, 带正电荷的 N 原子很难与 S 靠近形成过渡态或中间产物, 而带负电荷的 O 原子可与 S 形成过渡态 TS5. 综上分析, CH<sub>3</sub>SH 与 NO<sub>2</sub> 反应无法直接生成 CH<sub>3</sub>SNO, 而是由中间产物参与竞争反应得到的.

### 2.3 各反应通道的速率常数

为了更清楚地了解 CH<sub>3</sub>SH 与 NO<sub>2</sub> 反应的微观动力学特征, 根据传统过渡态理论(TST)和正则变分过渡态理论(CVT), 利用 Truong 等<sup>[29]</sup>提供的动力学计算程序 VKLab 分别计算了上述五个反应通道在 200~3000 K 温度范围内的传统过渡态理论的速率常数  $k^{\text{TST}}$ 、正则变分过渡态理论的速率常数  $k^{\text{CVT}}$ , 并结合小曲率隧道效应模型(SCT), 对  $k^{\text{CVT}}$  进行了校正, 获得校正后的速率常数  $k^{\text{CVT/SCT}}$ . 表 2 中列出了五个反应通道的速率常数  $k^{\text{CVT/SCT}}$  (分别记作  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$ ), 图 3 给出了夺氢通道中势垒较低的通道(1)、通道(4)及加成消除反应通道(5)的速率常数  $k^{\text{TST}}, k^{\text{CVT}}, k^{\text{CVT/SCT}}$  随温度的变化.

从表 2 和图 3 可看出, 在计算温度范围内, 各通道的反应速率常数随温度的升高而增大. 对夺氢反应通道(1)和(4),  $k^{\text{TST}}$  和  $k^{\text{CVT}}$  在计算的温度范围内存在明显差异, 表明变分效应对通道(1)和(4)的速率常数有较大的影响. 298 K 时, 通道(1)和(4)的  $k^{\text{TST}}/k^{\text{CVT}}$  分别为  $2.13 \times 10^5$ , 202; 2000 K 时, 两通道  $k^{\text{TST}}/k^{\text{CVT}}$  分别为  $3.72 \times 10^4$ , 4890, 说明整个温度范围内变分效应对低能垒的通道(1)影响更显著. 另外, 量子隧道效应对夺氢反应通道(1)和(4)也存在显著影响, 在高温段,  $k^{\text{CVT}}$  与  $k^{\text{CVT/SCT}}$  曲线几乎重合, 而在低温度区域内, 两线开始分离, 说明在低温区

量子隧道效应对通道(1)和(4)的速率常数影响较大, 且从图 3(A)和(B)看出, 通道(1)中  $k^{\text{CVT}}$  与  $k^{\text{CVT/SCT}}$  曲线的分裂程度比通道(4)更大, 表明整个温度范围内通道(1)较通道(4)有更显著的量子隧道效应. 而对加成消除通道(5), 从图 3(C)可看出, 在计算温度范围内,  $k^{\text{TST}}, k^{\text{CVT}}$  与  $k^{\text{CVT/SCT}}$  三者仅存在微小差别, 变分效应与量子隧道效应对通道(5)速率常数的影响均可忽略.

在 200~3000 K 温度范围内, 拟合得到的各通道的  $k^{\text{CVT/SCT}}$  的三参数表达式为:

$$k_1^{\text{CVT/SCT}} = 1.93 \times 10^{-16} T^{0.21} \exp(-558.2/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2^{\text{CVT/SCT}} = 2.48 \times 10^{-22} T^{1.38} \exp(-656.8/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_3^{\text{CVT/SCT}} = 8.04 \times 10^{-4} T^{-3.80} \exp(-1221.2/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_4^{\text{CVT/SCT}} = 3.56 \times 10^{-16} T^{-0.04} \exp(-882.3/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_5^{\text{CVT/SCT}} = 6.35 \times 10^{-17} T^{0.91} \exp(-2092.4/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

图 4 绘出了各反应通道的速率常数( $k_i$ )与总速率常数( $k$ )之比随温度的变化情况. 从表 2 和图 4 中可看出, 在整个计算温度范围内, 通道(1)占绝对优势. 当温度高于 1500 K 时, 通道(4)和通道(5)的分支比开始增加, 二者之和约占 10%左右. 而通道(2)和通道(3)的分支比可以忽略. 因此, 通道(1)是 CH<sub>3</sub>SH 与 NO<sub>2</sub> 反应的主反应通道, CH<sub>3</sub>S 和 HNO<sub>2</sub> 为主反应产物.

表 2 CH<sub>3</sub>SH 与 NO<sub>2</sub> 反应体系中各通道的速率常数

Table 2 The rate constants for the reactions of CH<sub>3</sub>SH + NO<sub>2</sub> at the CCSD(T)//B3LYP/6-311++G(d,p) level

T/K	$k_1^a$	$k_2^a$	$k_3^a$	$k_4^a$	$k_5^a$
200	$4.282 \times 10^{-28}$	$2.898 \times 10^{-33}$	$1.13 \times 10^{-38}$	$3.350 \times 10^{-35}$	$4.660 \times 10^{-60}$
298	$4.923 \times 10^{-24}$	$6.924 \times 10^{-29}$	$2.16 \times 10^{-31}$	$2.196 \times 10^{-29}$	$3.058 \times 10^{-45}$
300	$5.588 \times 10^{-24}$	$8.147 \times 10^{-29}$	$2.77 \times 10^{-31}$	$2.660 \times 10^{-29}$	$4.881 \times 10^{-45}$
400	$6.228 \times 10^{-22}$	$6.619 \times 10^{-26}$	$2.85 \times 10^{-27}$	$4.773 \times 10^{-26}$	$1.974 \times 10^{-37}$
500	$1.044 \times 10^{-20}$	$7.735 \times 10^{-24}$	$7.82 \times 10^{-25}$	$6.528 \times 10^{-24}$	$8.272 \times 10^{-33}$
600	$6.835 \times 10^{-20}$	$2.844 \times 10^{-22}$	$3.50 \times 10^{-23}$	$2.135 \times 10^{-22}$	$1.100 \times 10^{-29}$
700	$2.626 \times 10^{-19}$	$4.788 \times 10^{-21}$	$5.51 \times 10^{-22}$	$2.885 \times 10^{-21}$	$2.011 \times 10^{-27}$
800	$7.243 \times 10^{-19}$	$8.027 \times 10^{-23}$	$4.51 \times 10^{-21}$	$2.181 \times 10^{-20}$	$1.063 \times 10^{-25}$
1000	$3.045 \times 10^{-18}$	$1.229 \times 10^{-21}$	$9.17 \times 10^{-20}$	$1.801 \times 10^{-20}$	$3.113 \times 10^{-23}$
1500	$2.193 \times 10^{-17}$	$5.535 \times 10^{-20}$	$6.59 \times 10^{-20}$	$5.426 \times 10^{-19}$	$8.956 \times 10^{-20}$
2000	$6.214 \times 10^{-17}$	$3.932 \times 10^{-19}$	$3.25 \times 10^{-19}$	$3.068 \times 10^{-18}$	$6.380 \times 10^{-18}$
2500	$1.200 \times 10^{-16}$	$1.293 \times 10^{-18}$	$8.07 \times 10^{-19}$	$8.748 \times 10^{-18}$	$5.153 \times 10^{-18}$
3000	$1.538 \times 10^{-16}$	$2.869 \times 10^{-18}$	$1.43 \times 10^{-18}$	$1.764 \times 10^{-17}$	$2.882 \times 10^{-17}$

<sup>a</sup> $k_i$ :  $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

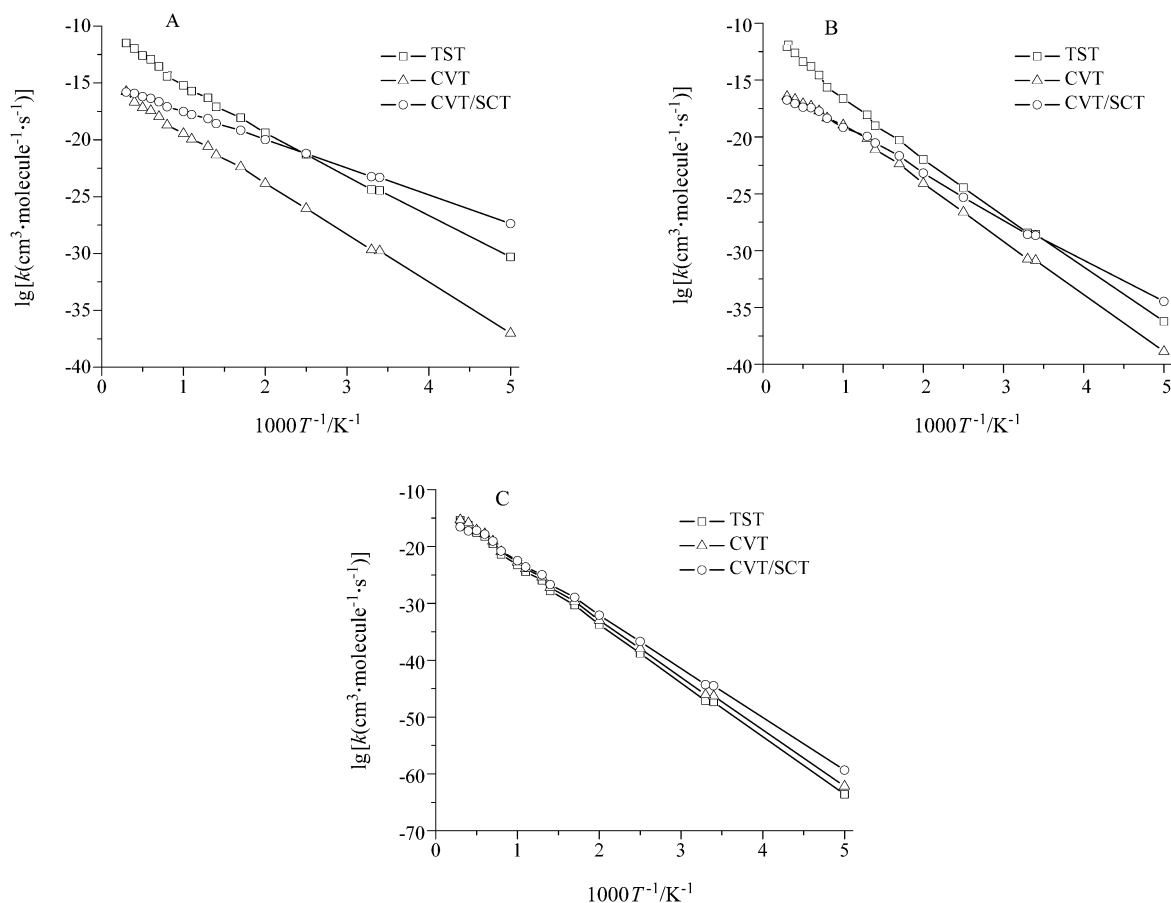


图3 200~3000 K 温度范围内反应速率常数  $k$  随温度倒数的变化

Figure 3 The rate constant calculated at the CCSD(T)/B3LYP/6-311++G(d,p) level as function of the reciprocal of temperature over the range of 200~3000 K

(A) channel (1); (B) channel (4); (C) channel (5)

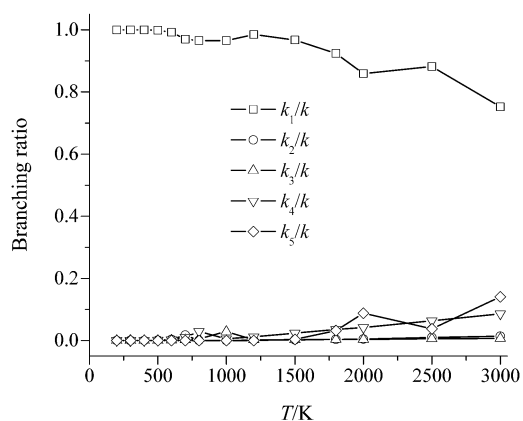


图4 各通道反应速率常数分支比随温度的变化

Figure 4 The branching ratios of rate constant for the five reaction channel over the range of 200~3000 K

### 3 结论

通过对  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  的反应机理及动力学计算, 得出如下结论:

(1)  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{NO}_2$  反应体系存在 5 个反应通道, 其

中夺氢通道(1)  $\text{CH}_3\text{SH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + \text{HNO}_2$  的反应势垒最低, 是主反应通道,  $\text{CH}_3\text{S}$  和  $\text{HNO}_2$  是主反应产物。

(2) 在 200~3000 K 计算温度范围内, 标题反应主通道的速率常数  $k_1$  随着温度升高而增大, 变分效应对速率常数  $k_1$  的影响较大, 低温区量子隧道效应对速率常数  $k_1$  的影响也较大。

### References

- 1 Barone, S. B.; Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14694.
- 2 Chang, P. F.; Wang, T. T.; Wang, N. S.; Hwang, Y. L.; Lee, Y. P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5525.
- 3 Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 483.
- 4 Andreae, M. O.; Crutzen, P. J. *Science* **1997**, *216*, 1052.
- 5 Yao, L.; Zeng, X. Q.; Ge, M. F.; Ding, Y. F.; Wang, W. G.; Du, L.; Sun, Z.; Sun, Q.; Wang, D. X. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 466.
- 6 Du, L.; Xu, Y. F.; Ge, M. F.; Jia, L.; Yao, L.; Wang, W. G.

- Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 36.
- 7 Tang, Y. Z.; Pan, Y. R.; Sun, J. Y.; Sun, H.; Wang, R. S. *Chem. Phys.* **2008**, *344*, 221.
- 8 Liu, Y.; Wang, W. L.; Wang, W. N.; Su, K. H.; Zhang, Y. J. *Mol. Struct. (Theochem)* **2008**, *866*, 46.
- 9 Laura, M.; Angels, G. L.; Jose, M. L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4490.
- 10 Alfonso, N. A.; Yolanda, D. M.; Diana, R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 471.
- 11 Brian, K. D.; Macdonald, R. G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6817.
- 12 Liu, Y.; Wang, W.-L.; Wang, W.-N.; Luo, Q.; Li, Q.-S. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 1785 (in Chinese).  
(刘艳, 王文亮, 王渭娜, 罗琼, 李前树, 化学学报, **2006**, *64*, 1785.)
- 13 Fan, H.-M.; Li, X.-Y.; Meng, L.-P.; Zheng, S.-J.; Zeng, Y.-L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 395 (in Chinese).  
(樊红敏, 李晓艳, 孟令鹏, 郑世钧, 曾艳丽, 化学学报, **2007**, *65*, 395.)
- 14 Fan, H.-M.; Li, X.-Y.; Zeng, Y.-L.; Guo, S.-F.; Zheng, S.-J.; Meng, L.-P. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 158 (in Chinese).  
(樊红敏, 李晓艳, 曾艳丽, 郭绍福, 郑世钧, 孟令鹏, 化学学报, **2008**, *66*, 158.)
- 15 Li, Z.-F.; Zhu, Y.-C.; Li, H.-X.; Liu, X.-W.; Lu, X.-Q. *Sci. China, Ser. B* **2008**, *38*, 989 (in Chinese).  
(李志锋, 朱元成, 李会学, 刘新文, 卢小泉, 中国科学 B 辑, **2008**, *38*, 989.)
- 16 Niki, H.; Macker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 7.
- 17 Balla, R. J.; Nelson, H. H.; McDonald, J. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 101.
- 18 Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2426.
- 19 Chang, P. F.; Wang, T. T.; Wang, N. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5525.
- 20 Turnipseed, A. A.; Barone, S. B.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5926.
- 21 Martínez, E.; Albaladejo, J.; Jiménez, E.; Notario, A.; Aranda, A. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 37.
- 22 Tang, Y. Z.; Sun, H.; Pan, Y. R.; Pan, X. M.; Wang, R. S. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1495.
- 23 Balla, R. J.; Heicklen, J. *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 162.
- 24 Balla, R. J.; Heicklen, J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6314.
- 25 Balla, R. J.; Heicklen, J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4596.
- 26 Wang, S.-K.; Zhang, Q.-Z.; Zhou, J.-H.; Gu, Y.-S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 550 (in Chinese).  
(王少坤, 张庆竹, 周建华, 顾月妹, 化学学报, **2004**, *62*, 550.)
- 27 Wang, S.-K.; Zhang, Q.-Z.; Zhou, J.-H.; Gu, Y.-S. *Chin. Chem. Lett.* **2002**, *13*, 805.
- 28 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Mont-gomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Moro-kuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghava-chari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision D. 01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2004**.
- 29 Zhang, S.; Truong, T. N. *VKLab*, Version 1. 0, University of Utah, Salt Lake City USA, **2001**.
- 30 Cox, R. A. *J. Photochem.* **1974**, *3*, 175.
- 31 Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- 32 Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.

(A0902172 Cheng, F.; Fan, Y.)