

• 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)

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 的表现活化能为 -91.82 kJ·mol⁻¹,此通道在 200~3000 K 温度区间内表现反应速率常数三参数表达式为 $k^{CVT/SCT} = 8.3 \times 10^{-40} T^{4.4} \exp(12789.3/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

关键词 CH₂SH; NO₂; 密度泛函理论; 反应机理; 速率常数

Theoretical Study on the Biradical Reaction Mechanism of CH₂SH with NO₂

Xin, Jingfan^a Wang, Wenliang^{*,a} Wang, Weina^a Zhang, Yue^a Lü, Jian^b

(^a Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

(^b Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract The mechanism for the reaction CH₂SH with NO₂ was investigated at the HL//B3LYP/6-311++G(2df,p) level on single potential energy surface. All stationary points involved in the title reaction were calculated at the B3LYP/6-311++G(2df,p) level. Frequency calculation and intrinsic reaction coordinate (IRC) analysis at the same level were applied to validation of the connection of transition states. The results show that CH₂SH+NO₂ system has four dominating reaction channels. Firstly, CH₂SH and NO₂ take the carbon-to-nitrogen approach forming an adduct HSCH₂NO₂ (a), followed by C—N bond rupture along with H(1)—O(2) bond formation leading to the major product P1 (CH₂S+*trans*-HONO). This process with a barrier height of 124.1 kJ·mol⁻¹. HSCH₂NO₂ (a) can undergo the C—O bond formation along with C—N bond rupture to HSCH₂ONO (b), and the barrier height is exceedingly high, 238.34 kJ·mol⁻¹. b will take subsequent conversion and dissociation to products P2 (CH₂S+*cis*-HONO), P3 (CH₂S+HNO₂) and P4 (SCH₂OH+NO). All the channels are exothermic reactions and the reaction energy of generation is -150.37, -148.53, -114.42 and -131.56 kJ·mol⁻¹, respectively. The channel R→a→TSa/P1→P1 is the major channel for the reaction of CH₂SH with NO₂. Apparent activation energy for the major channel is

* E-mail: wliwang@snnu.edu.cn

Received October 9, 2008; revised March 2, 2009; accepted May 5, 2009.

国家自然科学基金(No. 20873079)资助项目.

$-91.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The fitted three-parameter expression for the major channel ($\text{R}\rightarrow\text{a}\rightarrow\text{TSa/P1}\rightarrow\text{P1}$) is $k^{\text{CVT/SCT}}=8.3\times 10^{-40}T^{4.4}\exp(12789.3/T)$ in the temperature range of $200\sim 3000 \text{ K}$, in which k takes unit of $\text{cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Keywords CH_2SH ; NO_2 ; density functional theory (DFT); reaction mechanism; rate constant

含硫燃料的燃烧和氧化过程所释放的 CH_3S , CH_2SH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$, CH_3SCH_3 , CH_2S 和 HCS 等含硫小分子有机物是大气环境的污染源^[1-3], 是酸雨形成、能见度降低、臭氧层耗损的主要物种之一. 因此, 关于这类含硫小分子有机物的稳定性, 与大气自由基的反应活性以及如何消除它们对大气污染的研究已引起广泛关注^[4-7]. 虽然对 CH_3S 与 NO_2 反应的研究已有不少文献报道^[8,9], 但对 CH_3S 异构化产物 CH_2SH 与 NO_2 反应的研究报道却甚少. 我们先前的研究曾表明^[10], 温度较低时 CH_3S 比 CH_2SH 稳定, 但超过 1742 K 时, CH_2SH 比 CH_3S 更稳定, 在含硫有机物及富硫煤燃料燃烧过程的高温环境中主要以 CH_2SH 形式存在. 因此, 研究 CH_2SH 在高温条件下与 NO_2 , O_2 , NO 等物种的反应机理有重要的现实意义. 遗憾的是 Anastasi 等^[11]利用脉冲辅射技术仅测定了 298 K 时 CH_2SH 与 NO_2 反应的表现速率常数($3.5\times 10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), 未给出较宽温度范围条件下的速率常数及随温度变化的表达式. 理论方面, Trindle 等^[12]应用 *ab initio* 方法仅对 CH_2SH 与 NO_2 , O_2 , NO 反应的反应焓进行了预测, 未对其反应的微观机理进行研究. 到目前为止, 还未见关于 CH_2SH 与 NO_2 反应详细机理及速率常数理论研究的报道. 因此, 有必要对 CH_2SH 与 NO_2 双自由基反应体系进行理论计算研究, 以期获得 CH_2SH 与 NO_2 反应的微观机理及随温度变化等详细信息, 为评估 CH_2SH 高温条件反应机理及对环境的影响提供理论依据.

1 计算方法

由于密度泛函(DFT)方法计算成本低廉, 且可以获得较准确的几何构型和频率信息^[13,14], 因此在动力学计算中, 经常选用双水平计算方法来克服计算成本与计算精度的矛盾, 即首先采用 DFT 方法优化构型与频率计算, 然后采用更高级别的从头算(*ab initio*)组合方法对反应路径上的单点能进行校正^[15,16]. 因此本文采用 B3LYP 方法在 $6-311++G(2\text{df},\text{p})$ 水平上全优化了反应物、过渡态、中间体及产物等驻点物种的几何构型, 通过振动频率分析确认了稳定点和过渡态结构, 并在相同水平上进行内禀反应坐标(IRC)^[17]分析, 验证了各过渡态与相应反应物和产物的相关性(步长为 $0.05 \text{ amu}^{1/2}\cdot\text{Bohr}$). 采用 HL 高水平复合方法对驻点物种及 IRC 路径

上的选择点进行了单点能校正, 其中 HL 高水平复合方法可表示为^[18]:

$$E_{\text{HL}}=E[\text{QCISD}(\text{T})/\text{cc-pVTZ}]+ \\ \{E[\text{QCISD}(\text{T})/\text{cc-pVTZ}]- \\ E[\text{QCISD}(\text{T})/\text{cc-pVDZ}]\}0.46286+E[\text{MP2}/\text{cc-pVQZ}] \\ +\{E[\text{MP2}/\text{cc-pVQZ}]-E[\text{MP2}/\text{cc-pVTZ}]\}0.69377- \\ E[\text{MP2}/\text{cc-pVTZ}]-\{E[\text{MP2}/\text{cc-pVTZ}]- \\ E[\text{MP2}/\text{cc-pVDZ}]\}0.46286$$

用 B3LYP/6-311++G(2df,p)水平上的零点能对 $V_{\text{MEP}}(s)$ 进行修正后获得振动绝热基态位能 $V_{\text{a}}^{\text{G}}(s)$, 即

$$V_{\text{a}}^{\text{G}}(s)=V_{\text{MEP}}(s)+\text{ZPE}$$

正反应能垒 ΔE^{\ddagger} 由下式求得:

$$\Delta E^{\ddagger}=\Delta E_0^{\ddagger}+(\text{ZPE})_{\text{TS}}-(\text{ZPE})_{\text{R}}$$

式中 ΔE_0^{\ddagger} 是未考虑零点振动能时的能垒, $(\text{ZPE})_{\text{TS}}$ 和 $(\text{ZPE})_{\text{R}}$ 分别是过渡态和反应物的零点振动能. 以上所有计算均采用 Gaussian 03^[19]程序软件包, 在联想深腾 1800 机群上完成.

采用 Polyrate 8.2 程序^[20]中变分过渡态理论内推单点能法(VTST-ISPE)计算了 $200\sim 3000 \text{ K}$ 温度区间内主通道(1) $\text{R}\rightarrow\text{a}\rightarrow\text{TSa/P1}\rightarrow\text{P1}$ 的传统过渡态理论(TST)速率常数 k^{TST} 和正则变分过渡态(CVT)^[21]理论速率常数 k^{CVT} , 并用小曲率隧道效应模型(SCT)^[22]对 k^{CVT} 进行了校正获得 $k^{\text{CVT/SCT}}$, 同时拟合给出了 $k^{\text{CVT/SCT}}$ 的三参数表达式. 在运用 Polyrate 8.2 程序计算速率时, 在电子结构输入文件中, 将 B3LYP/6-311++G(2df,p)水平下计算得到的 16 个 IRC 选择点的频率数据转换为梯度和 Hessians 矩阵, 并用反应路径上非稳定点的 HL 能量外推了反应势能剖面.

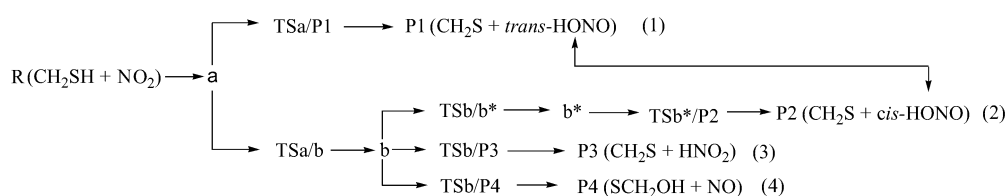
2 结果与讨论

B3LYP/6-311++G(2df,p)方法计算结果显示, CH_2SH 自由基中 C 与 S 的自旋密度分别为 0.86 和 0.20, NO_2 自由基中 N 与 O 的自旋密度分别为 0.46 和 0.27. 由此推断, C 与 N 的直接耦合是 CH_2SH 与 NO_2 反应体系优先进行的耦合方式, 而其它 3 种耦合(C 与 O 以及 S 与 N, O)是次要或不能进行的方式. 本文在 B3LYP/6-311++G(2df,p)水平上未能找到这 3 种耦合

方式形成的复合物, 文献[7]在研究 CH₂OH+NO₂ 反应体系时也发现类似情况. 因此本文参照文献[7]的处理方法, 仅对 CH₂SH+NO₂ 反应体系中 C 与 N 的优先耦合方式及后续异构化机理予以讨论. 另外, 已有研究表明^[9,23], 对于类似于 CH₂SH 与 NO₂ 两个自由基间的反应体系, 单重态反应通道是热力学与动力学优势通道. 本文对 CH₂SH 与 NO₂ 生成三重态 ³a (HSCH₂NO₂) 和相应过渡态 ³TS 的结构也进行了搜寻和能量计算, 表明形成三重态中间体 ³a 需克服 114.13 kJ·mol⁻¹ 的能垒, 且三重态 ³a 的能量比单重态 ¹a 的能量高 276.6 kJ·mol⁻¹ (图 2), 显然 CH₂SH 与 NO₂ 发生三重态反应要比单重态反应困难得多, 因此, 此处仅选择单重态反应通道作为研究对象. 另外, 文献[7]虽然考虑了 CH₂OH 与 NO₂ 单重态耦合产物 HOCH₂NO₂ 的“1,3-H 迁移”和“1,4-H 迁移”异构化过程, 计算表明都需要克服很高的能垒, 是几乎不可能实现的通道. 我们对 CH₂SH 与 NO₂ 单重态耦合产物 HSCH₂NO₂ (a) 的“1,3-H 迁移”和“1,4-H 迁移”

异构化过程初步研究表明, 标题反应也具有类似特点. 因此, 基于上述情况与论文篇幅, 本文仅对 CH₂SH 与 NO₂ 两个自由基体系的如下 4 条单重态反应通道 (Scheme 1) 的机理与特点进行详细分析讨论.

图 1 示出在 B3LYP/6-311++G(2df,p) 水平上优化得到的各驻点物种的几何构型及有关文献的数据. 计算结果显示, 标题反应中所有双重态 ⟨S²⟩ 最大值为 0.759, 消除自旋污染后的 ⟨S²⟩ 值与无污染本征值 0.750 完全一致, 说明自旋污染并不严重, 并且优化构型参数与部分物种的实验数据^[24,25] 或文献计算值基本一致, 表明研究标题反应所选用的计算方法是合适的. 所有的反应物、中间体和产物的振动频率皆为实频, 是反应势能面上的稳定点. 所有过渡态均有且仅有唯一的虚频, 表明它们分别是各反应势能面上的一阶鞍点. 通过 IRC 计算确认了各过渡态与相应的反应物和产物(或中间体)相连接, 说明所有中间体和过渡态均位于正确的反应路径上. 表 1 列出了各驻点物种的总能量、经零点振动能校



Scheme 1

表 1 各驻点物种的电子结构能(E), 零点能(ZPE), 总能量(E_T), 相对能量(E_R)和过渡态虚频(ν)Table 1 Electronic structure energies (E), zero point energies (ZPE), total energies (E_T), relative energies (E_R) of the reactants, isomers, products, and transition states and imaginary frequency (ν) of TS

Species	$E^a/a.u.$	ZPE ^b /a.u.	$E_T^c/a.u.$	$E_R/(kJ\cdot mol^{-1})$	ν^b/cm^{-1}
CH ₂ SH	-437.5653376	0.031136	-437.5342016		
NO ₂	-204.9144319	0.008774	-204.9056579		
R (CH ₂ SH+NO ₂)	-642.4797695	0.03991	-642.4398595	0	
a	-642.5717205	0.049607	-642.5221135	-215.96	
³ a	-642.4633427	0.046579	-642.4167637	60.64	
b	-642.5703188	0.047574	-642.5227448	-217.62	
b*	-642.5707318	0.047874	-642.5228578	-217.91	
P1 (CH ₂ S+ <i>trans</i> -HONO)	-642.5419361	0.044804	-642.4971321	-150.37	
P2 (CH ₂ S+ <i>cis</i> -HONO)	-642.5411821	0.044751	-642.4964311	-148.53	
P3 (CH ₂ S+HNO ₂)	-642.5299156	0.046474	-642.4834416	-114.42	
P4 (SCH ₂ OH+NO)	-642.5356921	0.045725	-642.4899671	-131.56	
TSa/P1	-642.5225786	0.047748	-642.4748306	-91.82	329.9i
TSa/b	-642.4760448	0.044712	-642.4313328	22.39	578.2i
TSb/b*	-642.550364	0.046333	-642.504031	-168.48	354.3i
TSb*/P2	-642.5069873	0.044441	-642.4625463	-59.56	990.5i
TSb/P3	-642.5124968	0.046384	-642.4661128	-68.93	537.6i
TSb/P4	-642.4969155	0.044497	-642.4524185	-32.97	1676.1i
³ TS	-642.4408018	0.044414	-642.3963878	114.13	483.1i

^a At the HLlevel; ^b at the B3LYP/6-311++G(2df,p) level; ^c at the HL+ZPE level.

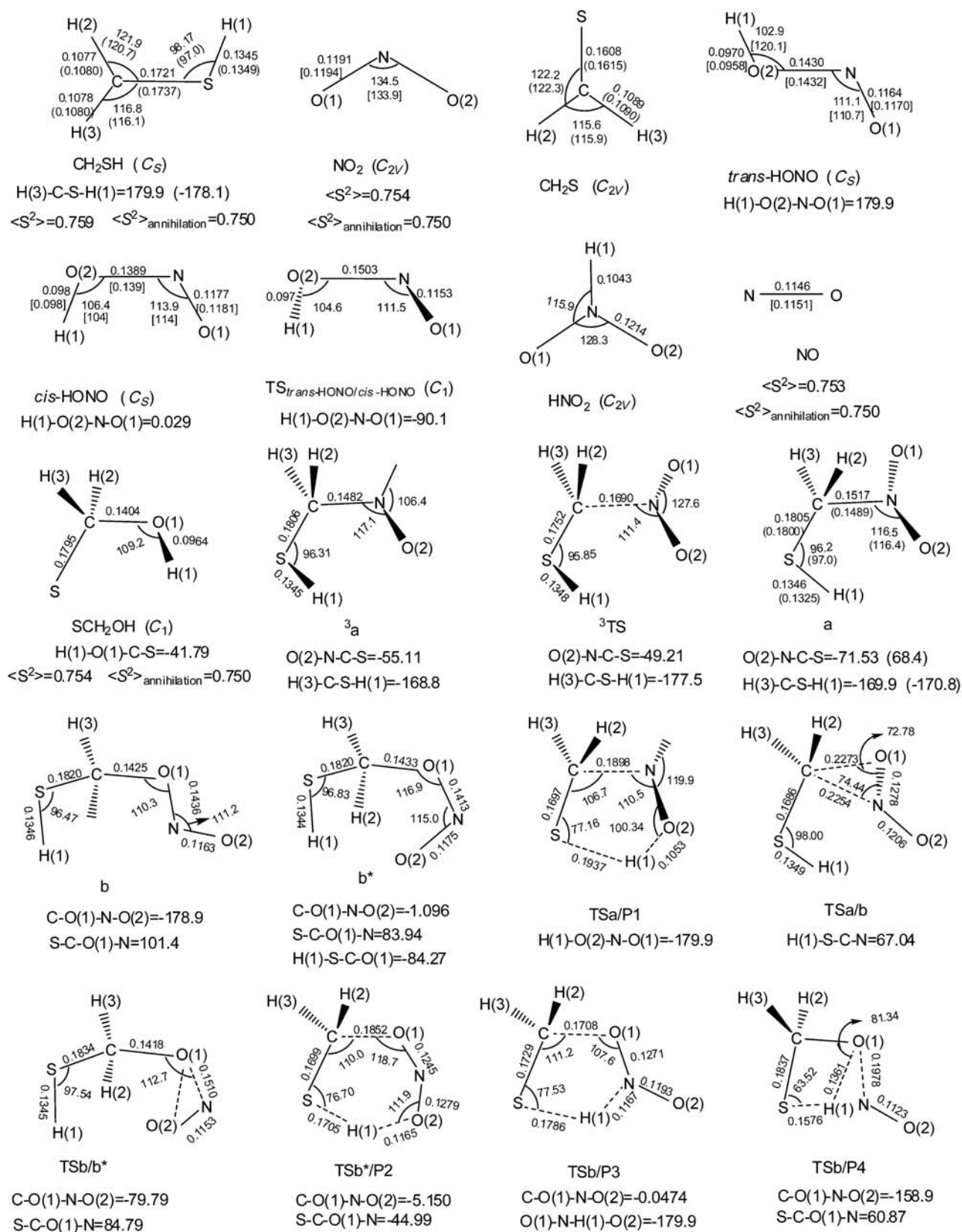


图1 B3LYP/6-311++G(2df,p)水平上优化所得的各反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型

Figure 1 The optimized geometrical structures for all the stationary points and transition states in the title reactions at the B3LYP/6-311++G(2df,p) level [bond length (nm), bond angle (°)]

The experimental data in square brackets {ref. [24] for NO₂; ref. [25] for NO, trans-HONO, cis-HONO}. The calculated data in brackets {ref. [5] for CH₂SH at the B3LYP/6-311G(d,p) level; ref. [9] for CH₂S at the B3LYP/6-311++G(d,p) level; ref. [12] for isomers HSCH₂NO₂ (a) at the G2(MP2) level}

表 2 B3LYP/6-311++G(2df,p)优化结构基础上 HL 水平的能量信息(kJ·mol⁻¹)^a

Table 2 The energy information (kJ·mol⁻¹) with the B3LYP/6-311++G(2df,p), ZPE correction at HL level

	Channel 1	Channel 2	Channel 3	Channel 4
ΔE_a^\ddagger	-91.82	22.38	22.38	22.38
ΔE_b^\ddagger	124.14	238.34	238.34	238.34
ΔE_r	-150.37	-148.53	-114.42	-131.56
ΔH_r	-161±5	-159±5		

^a ΔE_a^\ddagger : Apparent activation energies (channel 1: $E_{TSa/P1} - E_R$, channel 2-4: $E_{TSa/b} - E_R$); ΔE_b^\ddagger : Rate dominative step potential barriers (channel 1: $E_{TSa/P1} - E_a$, channel 2-4: $E_{TSa/b} - E_a$); ΔE_r : Reaction energies; ΔH_r : The estimated reaction enthalpy which derived from the formation enthalpies of reactants and products {NO₂: (33.10±0.8) kJ·mol⁻¹, *trans*-HONO: (-78.83±1.34) kJ·mol⁻¹, *cis*-HONO: (-76.74±1.34) kJ·mol⁻¹, in ref. [26]; CH₂SH: (165±5) kJ·mol⁻¹, CH₂S: (115±5) kJ·mol⁻¹, in ref. [12]}. Reaction enthalpy ΔH_r for CH₂SH+NO₂→CH₂S+HONO which derived from calculated data {-165.9, at the G2(MP2) level; -141.9, at the CBS-4 level; -151.2, at the CBS-Q level; -118.4, at the B3LYP/6-31+G(d) level. in ref. [12] (kJ·mol⁻¹, 298 K)}.

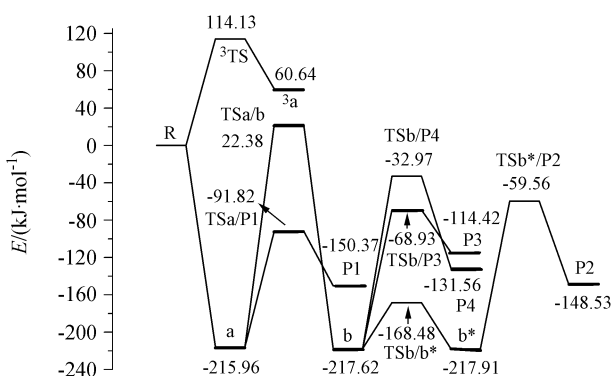


图 2 反应 CH₂SH+NO₂ 在 HL//B3LYP/6-311++G(2df,p)+ZPE 水平下的势能剖面图

Figure 2 Potential energy profile for the CH₂SH+NO₂ reaction at the HL//B3LYP/6-311++G(2df,p)+ZPE level

正后的相对能量及过渡态的虚频. 表 2 列出经 B3LYP/6-311++G(2df,p)零点能校正后 HL 水平上各反应通道活化能垒、反应能及反应焓值等信息. 图 2 示出标题反应在 HL//B3LYP/6-311++G(2df,p)+ZPE 水平上的势能剖面.

2.1 反应机理

2.1.1 反应通道(1)

前边由自旋密度分析判断 C 与 N 的直接耦合是标题反应体系优先进行的耦合方式, 计算结果证实确实如此. CH₂SH 与 NO₂ 反应先形成中间体 a, 此过程是个无势垒的强放热过程.

结合图 1 和 2 可知, 当 CH₂SH 与 NO₂ 相互靠近, C 与 N 距离达到 0.1517 nm, 二面角 O(2)—N—C—S 为 -71.53°时, 形成中间体 a, 此过程释放 215.96 kJ·mol⁻¹

的能量(文献[12]采用 QCISD(T)/6-311G(d,p), CBS-4, QCISD(T)/6-31+G(d)和 B3LYP/6-31+G(d)方法获得 CH₂SH+NO₂→a 的反应焓分别为 -246, -221.7, -249 和 -216.2 kJ·mol⁻¹). 在中间体 a 中, B3LYP/6-311++G(2df,p)水平上 C—N 键长为 0.1517 nm, 接近正常 C—N 单键键长(0.147 nm), 因此加成产物 a 是稳定物种. a 中 H(1)—O(2)的距离为 0.2928 nm, 存在分子内弱氢键相互作用. 中间体 a 经过 H(1)—O(2)键形成和 C—N 键断裂分解过程生成产物 P1 (CH₂S+*trans*-HONO). 当 a 中 H(1)—O(2)距离减小氢键作用逐渐增大时, 形成一个 H 转移五元环过渡态 TSa/P1, 此过渡态对应的唯一虚频为 329.9i cm⁻¹, 相应的能垒为 124.1 kJ·mol⁻¹. TSa/P1 中 H(1)—O(2)距离为 0.1053 nm, 已接近正常的 O—H 键, S—H(1)距离为 0.1937 nm, 已基本断裂, 说明 TSa/P1 是类产物过渡态. 由中间体 a 到产物 P1 (CH₂S+*trans*-HONO)的基元反应是吸热过程, 但与反应物 R 相比, 生成产物 P1 的反应能为 -150.37 kJ·mol⁻¹. 因此无论从动力学还是热力学角度考虑, 生成 CH₂S 与 *trans*-HONO 的通道是标题反应的主通道. 图 3 示出速控步骤 a→TSa/P1→P1 中键长随反应坐标 s 的变化情况. 由图 3 看出, s=1.80 amu^{1/2}·bohr 时, 欲断裂的 S—H(1)键长迅速拉长, 到 s=0.00 amu^{1/2}·bohr 时已增加到 0.19 nm, 表明 S—H(1)键已接近断裂. 同时当 s=1.00 amu^{1/2}·bohr 时 C—N 键距离也增大到 0.22 nm, 处于接近断裂状态. 另外, 随着反应进行, 即将形成的 H(1)—O(2)键的两个原子迅速靠近, 当 s=0.00 amu^{1/2}·bohr 时, H(1)—O(2)距离减小到 0.10 nm, 已接近正常键长(0.097 nm). 上述现象表明, 反应主要发生在反应坐标 s = -1.80 到 s=1.00 amu^{1/2}·bohr 区域. 图 4 示出通道(1)速

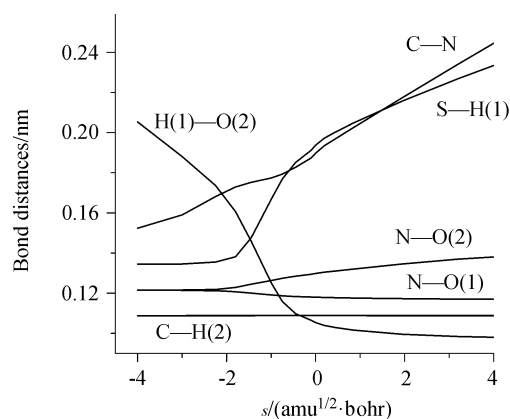


图 3 在 B3LYP/6-311++G(2df,p)水平下通道(1)速控步骤 a→TSa/P1→P1 中键长随反应坐标 s 的变化

Figure 3 Variations of the bond distances (nm) as function of s (amu^{1/2}·bohr) about rate dominative step

a→TSa/P1→P1 at B3LYP/6-311++G(2df,p) level

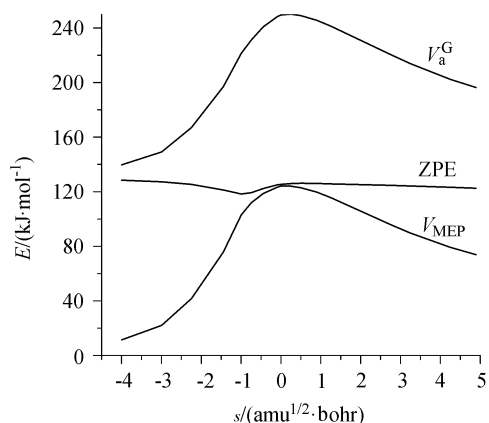


图4 通道(1)控速步骤在 HL//B3LYP/6-311++G(2df,p) 水平上的最小势能(V_{MEP})和绝热势能曲线(V_{a}^{G})

Figure 4 Classical potential energy (V_{MEP}) and ground-state vibrational adiabatic potential energy (V_{a}^{G}) curves of rate-dominant step

a→TSa/P1→P1 at the HL//B3LYP/6-311++G(2df,p) level

控步骤 a→TSa/P1→P1 在 HL//B3LYP/6-311++G(2df,p) 水平上计算得到的最小势能曲线 $V_{\text{MEP}}(s)$ 及经零点能校正后的振动绝热基态势能曲线 $V_{\text{a}}^{\text{G}}(s)$. 从图4看出, 零点能在鞍点区域附近有所降低, ZPE 的这种变化使 $V_{\text{MEP}}(s)$ 与 $V_{\text{a}}^{\text{G}}(s)$ 的形状存在微小差别, 预示变分效应对速率常数有一定影响.

2.1.2 中间体 b 和 b* 的形成

中间体 a 经三元环过渡态 TSa/b 异构化生成中间体 b, 此异构化过程首先需破坏稳定中间体 a, 要经历 C—N 的断裂与 C—O(1) 的形成过程, 势垒高度达 $238.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以此异构化过程不易进行. 中间体 b* 可看成是由中间体 b 的 N—O(2) 键绕 N—O(1) 键旋转而得, b 与 b* 的能量仅差 $0.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 在 b 和 b* 中, N—O(1) 键长分别为 0.1436 和 0.1413 nm , 比典型的 N—O 单键 (0.1470 nm) 短, 比 N—O 双键 (0.1280 nm) 长, 表明 N—O(1) 键具有部分双键性质. 这也是 N—O(1) 键旋转势垒 ($49.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 明显高于多数典型单键自由旋转势垒的原因, 但 $49.14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的势垒并非很高, b 与 b* 之间仍较易相互转化.

2.1.3 反应通道(2)

中间体 b* 通过 H(1) 迁移重排和 C—O(1) 键断裂分解过程生成产物 P2 ($\text{CH}_2\text{S} + \text{cis-HONO}$). 中间体 b* 通过调整键角 C—S—H(1) 使 O(2) 与 H(1) 逐渐靠近, 同时 S—H(1) 键逐渐拉长. 在过渡态 TSb*/P2 中, O(2)—H(1), S—H(1) 距离分别为 0.1165 和 0.1705 nm , 此时 S—H(1) 键已基本断裂, 是一种类产物过渡态, 符合 Hammond 关于吸热反应的过渡态具有类产物几何结构的假设. b* 经重排-分解生成 P2 的活化能为 $158.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此

与 P1 相比, 生成 P2 的几率很小. 在 CH_2SH 与 NO_2 反应体系中, 虽然由通道(2)直接生成 *cis*-HONO 的几率很小, 但因通道(1)直接生成 *trans*-HONO 几率较大, 通过计算表明, *trans*-HONO 与 *cis*-HONO 通过旋转 O(2)—H(1) 键可相互转化的能垒为 $52.63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此, *cis*-HONO 也是体系中的主要成分之一.

2.1.4 反应通道(3)

由 b 出发经 H(1) 迁移 N 上的重排和 C—O(1) 键断裂分解过程生成产物 P3 ($\text{CH}_2\text{S} + \text{HNO}_2$), P3 的反应能为 $-114.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由图 2 可知, 从反应物出发生成 $\text{CH}_2\text{S} + \text{HNO}_2$, 要先后越过两个高达 238.34 和 $148.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的势垒(对应过渡态 TSa/b 和 TSb/P3), 故在动力学上很难实现, 因此经通道(3)生成 P3 的几率也很小.

2.1.5 反应通道(4)

中间体 b 还可经 H(1) 迁移到 O(1) 上的重排和 N—O(1) 键断裂分解过程生成产物 P4 ($\text{SCH}_2\text{OH} + \text{NO}$), 产物 P4 的反应能为 $-131.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 过渡态 TSb/P4 为四元环结构, 具有较大张力. 因此由中间体 b 到 P4 需越过 $184.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能垒.

从图 2 可知, CH_2SH 与 NO_2 的 4 条反应通道均为放热反应, 反应能分别为 -150.37 , -148.53 , -114.42 和 $-131.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 因此从热力学观点分析均是可行的, 但从动力学观点分析可知, 除通道(1)的能垒较低易于实现外, 其余 3 个通道均不易实现. 因此, 在 CH_2SH 与 NO_2 的非催化反应体系中, 主要产物为 HSCH_2NO_2 (a), CH_2S , *trans*-HONO 和 *cis*-HONO. 但若在反应体系中加入合适催化剂, 改变其反应机理, 则本文列出 4 条反应通道均可实现.

2.2 主通道(1)反应速率常数的计算

通过上述分析及与文献[7]的对比, 可以看出通道(1)~(4)是 CH_2SH 与 NO_2 反应最有可能发生的过程. 其中通道(1)经过一个快速平衡过程和一个势垒适中 ($124.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的过程便可得到产物 P1, 无论从热力学角度还是动力学角度分析, 通道(1)应是标题反应的优势通道. 因此图 5 绘出了 HL//B3LYP/6-311++G(2df,p) 水平上标题反应主通道(1)表观速率常数 k 随温度的变化关系. 显然随温度升高主通道表观速率常数 k 减小, 呈负温度系数效应, 这与主通道(1)中负的表现活化能相对应. 从图 5 看出, k^{CVT} 数据在整个温度段内均小于 k^{TST} , 表明变分效应对速率常数的影响较为显著, $k^{\text{CVT/SCT}}$ 与 k^{CVT} 曲线在整个温度段内基本重合, 说明隧道效应可以忽略不计. 在 $200 \sim 3000 \text{ K}$ 范围内主通道(1) $\text{R} \rightarrow \text{a} \rightarrow \text{TSa/P1} \rightarrow \text{P1}$ 的表现反应速率常数三参数表达式可表示为 $k^{\text{CVT/SCT}} = 8.3 \times 10^{-40} T^{4.4} \exp(12789.3/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot$

s⁻¹. 298 K 时 HL//B3LYP/6-311++G(2df,p)水平上主通道(1)的表观速率常数 $k^{\text{CVT/SCT}}$ 值为 2.75×10^{-10} cm³·molecule⁻¹·s⁻¹, 约是 Anastasi 等^[11] 1992 年实验值 (3.5×10^{-11} cm³·molecule⁻¹·s⁻¹) 的 8 倍左右. 为了比较, 我们还利用 MP2/cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(2df,p)水平能量信息计算了主通道(1)的表观速率常数, 其值为 5.86×10^{-10} cm³·molecule⁻¹·s⁻¹, 是 Anastasi 实验值的 17 倍, 因此有必要对 CH₂SH+NO₂ 反应速率常数重新进行测定和评估.

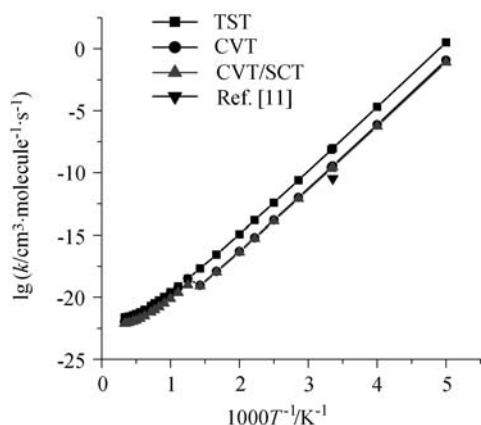


图 5 200~3000 K 温度范围内在 HL//B3LYP/6-311++G(2df,p)水平下标题反应主通道(1)表观速率常数 k 随温度的变化

Figure 5 Fitted Arrhenius plots of the rate constant calculated at the HL//B3LYP/6-311++G(2df,p) versus the reciprocal of temperature (K) over the range of 200~3000 K (channel 1)

3 结论

通过对 CH₂SH 与 NO₂ 双自由基反应的反应机理分析及速率常数的计算, 可得如下结论:

(1) CH₂SH 与 NO₂ 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). 然后 a 经过 4 条不同的通道生成产物 P1 (CH₂S+*trans*-HONO), P2 (CH₂S+*cis*-HONO), P3 (CH₂S+HNO₂) 和 P4 (SCH₂OH+NO), 所有通道均为放热反应, 其中通道(1) R→a→TSa/P1→P1 的表观活化能和反应能分别为 -91.82 和 -150.37 kJ·mol⁻¹, 是标题反应的主通道. 其余通道属热力学可行, 动力学禁阻反应.

(2) 主通道(1) R→a→TSa/P1→P1 在 200~3000 K 范围的表观反应速率常数表现为呈负温度系数效应, 其三参数表达式为 $k^{\text{CVT/SCT}} = 8.3 \times 10^{-40} T^{4.4} \exp(12789.3/T)$ cm³·molecule⁻¹·s⁻¹.

References

- Barnes, L.; Hjorth, J.; Mihalopoulos, N. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 940.
- Barone, S. B.; Turnipseed, A. A.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14694.
- Chang, P. F.; Wang, T. T.; Wang, N. S.; Hwang, Y. L.; Lee, Y. P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5525.
- Tang, Y.-Z.; Pan, Y.-R.; Sun, J.-Y.; Sun, H.; Wang, R.-S. *Chem. Phys.* **2008**, *344*, 221.
- Sun, C.-H.; Zeng, Y.-L.; Meng, L.-P.; Zheng, S.-J. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 295 (in Chinese). (孙翠红, 曾艳丽, 孟令鹏, 郑世钧, 化学学报, **2005**, *63*, 295.)
- Liu, P.-J.; Zhao, M.; Pan, X.-M.; Su, Z.-M.; Wang, R.-S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1191 (in Chinese). (刘朋军, 赵岷, 潘秀梅, 苏忠民, 王荣顺, 化学学报, **2004**, *62*, 1191.)
- Zhang, J.-X.; Li, Z.-S.; Liu, J.-Y.; Sun, C.-C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2690.
- Martínez, E.; Albaladejo, J.; Jiménez, E.; Notario, A.; Aranda, A. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 37.
- Tang, Y.-Z.; Sun, H.; Pan, Y.-R.; Pan, X.-M.; Wang, R.-S. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 1495.
- Wang, W.-L.; Liu, Y.; Wang, W.-N.; Luo, Q.; Li, Q.-S. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1554 (in Chinese). (王文亮, 刘艳, 王渭娜, 罗琼, 李前树, 化学学报, **2005**, *63*, 1554.)
- Anastasi, C.; Broomfield, M.; Nielsen, O. J.; Pagsberg, P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 696.
- Trindle, C.; Romberg, K. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 270.
- Zhang, H.; Ding, Y.-H.; Li, Z.-S.; Sun, C.-C. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2006**, *764*, 9.
- Zhou, Z.-Y.; Cheng, X.-L.; Zhou, X.-M.; Fu, H. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *353*, 281.
- Wang, B.-S.; Hou, H.; Gu, Y.-S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8021.
- Zhu, R. S.; Nguyen, H. M. T.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 298.
- Ignatyev, I. S.; Xie, Y.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 141.
- Miller, J. A.; Klippenstein, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2680.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.;

- Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- 20 Chuang, Y.-Y.; Corchado, J. C.; Fast, P. L.; Villà, J.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Jackels, C. F.; Nguyen, K. A.; Michael, Z. G.; Rossi, I.; Coitiño, E. L.; Clayton, S.; Melissas, V. S.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *POLYRATE*, Version 8.2, **1999**.
- 21 Garrett, B. C.; Truhlar, D. G.; Grev, R. S.; Magnuson, A. W. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1730.
- 22 Liu, Y. P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, D. H.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408.
- 23 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, 顾月姝, 化学学报, **2004**, *62*, 550.)
- 24 Kuchitsu, K. In *Structure of Free Polyatomic Molecules Basic Data*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- 25 Lide, D. R. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, **1999**.
- 26 From the NIST chemistry webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

(A0810092 Zhao, X.; Lu, Z.)