

论文

硫代乙酰胺光化学反应机理的理论研究

彭亮, 丁万见, 于建国, 刘若庄

北京师范大学化学学院, 北京 100875

摘要:

用B3LYP, MP2和CASSCF方法, 采用cc-pVDZ和6-31++G\*\*基组, 研究了硫代乙酰胺在基态和最低三态上消除硫化氢以及其它光解离反应, 并考虑了单个溶剂分子参与反应对质子迁移反应的影响, 得到了消除硫化氢反应的反应机理, 计算结果可以很好地解释实验结果. 进而用CASSCF方法计算了第一激发单态上的各驻点, 以及各交叉点. 计算结果表明, 在S1和T1态上发生除分子内转动以外的化学反应的可能性比较小, 当分子被激发到S2态上时, 将通过S2/S1交叉点到S1态, 在S1态上的分子有两条途径去活化, 通过S1/S0交叉点到热基态, 通过S1/T1交叉点系间窜越到T1态. 因而得出CH3CSNH2发生光解离反应的可能性不大. 基于此, 可将硫代酰胺结构引入蛋白或多肽中, 有望在不破坏分子整体结构的情况下对其进行光化学研究.

关键词: 硫代乙酰胺 密度泛函理论 光化学反应机理 溶剂效应

Theoretical Studies on the Photochemical Reaction of Thioacetamide

PENG Liang, DING Wan-Jian, YU Jian-Guo\*, LIU Ruo-Zhuang\*

College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract:

The B3LYP, MP2 and CASSCF calculations with cc-pVDZ and 6-31++G\*\* basis sets were carried out to investigate the dehydrosulfide and C—C, C—N photodissociation reactions on their ground and the lowest triplet states. The effects that one water molecule from solvent directly takes part the dehydrosulfide reaction were studied carefully. It was concluded that none of these reactions was predicted to happen on the excited states. On the ground state, the proton transfer reaction is the main routine, while in the water or ethanol solution, the dehydrosulfide reaction can be predicted as the main reaction. We also use CASSCF method to optimize the stationary points and the conical intersection and intersystem cross points on the first excited states. Our calculations show that the chemical reactions except internal conversion on the S1 and T1 surfaces would not easy to happen. The possible mechanism could be that CH3CSNH2 was excited to S2 state T1, following a S2/S1 crossing. There are two paths to arrive the ground state from the first excited state: by a S1/S0 cross, or S1/T1 intersystem crossing to T1. It can be known based on our calculations that it is low possibility that CH3CSNH2 can process a photodissociation. This conclusion can help to consider thioamides in biology studies.

Keywords: CH3CSNH2 Density functional theory Photoreaction mechanism Solvent effect

收稿日期 2008-10-07 修回日期 1900-01-01 网络版发布日期

DOI:

基金项目:

通讯作者: 于建国, 刘若庄

作者简介:

参考文献:

扩展功能

本文信息

Supporting info

PDF(576KB)

[HTML全文](OKB)

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

文章反馈

浏览反馈信息

本文关键词相关文章

▶ 硫代乙酰胺

▶ 密度泛函理论

▶ 光化学反应机理

▶ 溶剂效应

本文作者相关文章

▶ 彭亮

▶ 丁万见

▶ 于建国

▶ 刘若庄

▶ 彭亮

▶ 丁万见

▶ 于建国

▶ 刘若庄

PubMed

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Article by

Judge R. H., Moule D. C., Giddard J. D., Can. J. Chem. [J], 1987, 65: 2100—2105  
Tsuboi M., Hirakawa A. Y., Hoshino T., et al.. J. Mol. Spect. [J], 1976, 63: 80—88  
Chen X. B., Fang W. H., Fang D. C., J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, 125: 9689—9698  
Helbing J., Bregy H., Bredenbeck J., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, 126: 8823—8834  
Cervetto V., Bregy H., Hamm P., et al.. J. Phys. Chem. A [J], 2006, 110: 11473—11478  
Satzger H., Root C., Gilch P.. J. Phys. Chem. B [J], 2005, 109: 4770—4775  
Crank G., Mursyidi A.. J. Photochem. and Photobio., A: Chem. [J], 1990, 53: 801—810  
Lapinski L., Rostkowska H., Khvorostov A., et al.. Phys. Chem. Chem. Phys. [J], 2003, 5: 1524—1529  
Hargittai M., Samdal S., Seip R.. J. Mol. Struct. [J], 1981, 71: 147—159  
Jeffrey. G. A., Ruble J. R., Yates J. H.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1984, 106: 1571—1576  
Truter M. R.. J. Chem. Soc. [J], 1960: 997—1001  
Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., et al.. Gaussian 03, Revision B.02[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003  
Hase Y.. Spectrochimica Acta Part A [J], 2000, 56: 1035—1044  
LIN Ling(林玲), DING Wan-Jian(丁万见), FANG Wei-Hai(方维海), et al.. Acta Chimica Sinica(化学学报) [J], 2003, 61(1): 1—7  
Markova N., Enchev V.. J. Mol. Struct.(Theochem.) [J], 2005, 679: 195—205  
Sun Y., Li H. R., Liang W. C., et al.. J. Phys. Chem. B [J], 2005, 109: 5919—5926

#### 本刊中的类似文章

1. 朱元强, 郭勇, 谢代前 . 2-(2-甲基烯丙基)-3-(3-甲基-1,2-丁二烯基)环己-2-烯酮重排生成八元环化合物反应机理的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(2): 385-388
2. 王鹏, 王大喜, 高金森, 董坤, 徐春明, 刘靖疆 . 三氯化铝烷基氯化咪唑盐结构和红外光谱的模拟计算[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(8): 1505-1508
3. 陈建成, 邢小鹏, 唐紫超, 高振 . 二元合金团簇 $\text{CoGe}_n^- (n=1\sim 12)$ 的结构和稳定性[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(3): 535-538
4. 温斌; 魏娜然; 马红军; 赵纪军; 李廷举 . 新金刚石稳定性及晶体结构模型的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(7): 1332-1335
5. 金莲姬, 张珉, 苏忠民, 史丽丽, 赵亮 . 单壁碳纳米管内包含有机小分子(乙炔、乙烯和乙烷)结构的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(4): 755-759
6. 曲雯雯, 谭宏伟, 刘若庄, 陈光巨 . 侧链间氢键的协同效应对环状多肽自组装的影响[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(2): 307-311
7. 赵丽娟, 钟儒刚, 戴乾圆 .  $\beta$ -甲基亚硝基咪唑啉第二亲电中心邻基参与作用的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(12): 2386-2389
8. 石绍庆, 杨国春, 冀卓, 苏忠民 .  $[\text{M}_6\text{O}_m(\text{C}_{25}\text{N}_4\text{H}_{18})_n]^{2-} (M=W, \text{Mo}; n=1, 2; m=17, 18)$ 的二阶非线性光学性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(12): 2398-2401
9. 李吉来, 杭焯耿, 耿彩云, 黄旭日, 李方实, 孙家锺 . 磺酰胺类化合物除草活性的QSAR研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(3): 539-542
10. 徐定国, 鄢国森 . L1  $\beta$ -Lactamase催化反应机理研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2453-2456
11. 苏钎, 朱东霞, 仇永清, 陈徽, 王悦 . 含水杨醛缩苯胺双Schiff碱和吡啶配体的Zn(II)配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(7): 1361-1364
12. 苏钎, 朱东霞, 仇永清, 陈徽, 王悦 . 含水杨醛缩苯胺双Schiff碱和吡啶配体的Zn(II)配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(7): 1361-1364
13. 李岩, 封继康, 任爱民, 杨丽 . 芴与苯并噻二唑共聚物的电子结构和光谱性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(8): 1561-1565
14. 申勇立, 郝金库, 曹映玉, 杨毓 . 白藜芦醇清除羟基自由基夺氢机理的量子化学研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(9): 1743-1746
15. 熊杰明, 龚良发, 李前树 . 杂硼原子簇 $\text{B}_6\text{X}^- (\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ 稳定性和芳香性研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(10): 1968-1971
16. 杨静, 张绍文, 李前树 .  $\text{CH}_n\text{F}_{4-n}$ 与 $\text{O}_3$ 吸氢反应途径和速率常数计算[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(10): 1975-1977
17. 李明霞, 周欣, 潘清江, 张红星, 付宏刚, 孙家锺 . 联吡啶钌配合物 $[\text{Ru}(\text{Htcterpy})\text{X}_3]^{3+} [\text{X}=\text{NCS}, \text{CN}, \text{Cl}]$ 的电子结构和光谱性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(12): 2377-2380
18. 王嵩, 于健康, 丁大军, 孙家锺 . NO+HCCCO反应势能面的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(1): 170-173
19. 王继芬, 封继康 . 二芴及其衍生物的结构优化、前线轨道及其性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(1): 177-181
20. 艾纯芝, 孙仁安, 王长生, 马琳, 杨凌 . 己烷催化异构化反应中氢溢流机理的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(1): 182-186
21. 王岩, 方德彩, 刘若庄 . Lewis碱稳定的硼代苯与亲二烯体的Diels-Alder反应的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(5): 1005-1010
22. 常青, 吴水星, 阚玉和, 杨双阳, 滕云雷, 杨国春, 苏忠民 . 硅杂环戊二烯衍生物电子结构与光谱性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(5): 1011-1015
23. 周欣, 孟烜宇, 李明霞, 潘清江, 张红星 . 配合物 $[\text{N}, \text{N}'\text{-二(亚水杨基)-1,2-乙二胺}]\text{Pt}(\text{II})$ 光谱性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(6): 1239-1242

24. 纪艺琼, 王墨姝, 王兰芬, 包鹏, 刘扬. 稳定直线型硝酮- $O_2^-$  加合物的构型因素解析[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(9): 1801-1803
25. 陈健, 谭凯, 林梦海, 张乾二. 过渡金属氧化物( $M_2O_5$ )<sup>+</sup>  $m=1,2$  (M=V, Nb, Ta)与C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>气相反应机理的密度泛函研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(9): 1821-1825
26. 刘晓东, 于艳波, 仇永清, 孙世玲, 陈徽, 苏忠民, 王荣顺. 十二顶点邻位双取代碳硼烷衍生物二阶NLO性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(9): 1816-1820
27. 范建训, 任爱民, 封继康, 薄冬生. 7-氮杂吡啶衍生物分子基态和激发态性质的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2006,27(6): 1091-1095
28. 王一, 王永, 韩克利. 非血红素配合物[FeIV(O)(TMC)(NCMe)]<sub>2</sub><sup>+</sup>与[FeIV(O)(TMCS)]<sup>+</sup>的几何结构、电子结构、成键性和反应活性比较[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2469-2473
29. 武光军, 王鑫, 于爱敏, 王贵昌, 杨雅莉, 章福祥, 关乃佳. 含氮ZSM-5分子筛骨架中氮取代位置的密度泛函计算[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2403-2406
30. 蒋帆, 吴云东. 最短 $\alpha$ -螺旋的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2371-2376
31. 张成华, 薛英, 郭勇, 鄢国森. *N,N*-二(对氟苄基)-*N'*-(2',3'-二脱氧-3'-硫代胞苷)甲脒水解反应的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2354-2359
32. 任杰, 王炳武, 陈志达, 徐光宪. 密度泛函理论在分子磁学中的应用——混合价三核锰配合物磁性的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2331-2336
33. 徐文国, 白王军, 卢士香. SeH<sub>*n*</sub>/SeH<sub>*n*</sub><sup>-</sup> (*n*=1~5)的结构、热化学及电子亲合能研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(11): 2281-2288
34. 苏钎, 朱东霞, 仇永清, 陈徽, 王悦. 含水杨醛缩苯胺双Schiff碱和吡啶配体的Zn(II)配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(7): 1361-1364
35. 刘莉, 朱荣秀, 张冬菊, 刘成卜. 甲醇协助丙交酯开环聚合反应的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(12): 2420-2424
36. 苏钎, 朱东霞, 仇永清, 陈徽, 王悦. 含水杨醛缩苯胺双Schiff碱和吡啶配体的Zn(II)配合物的电子结构和二阶非线性光学性质[J]. 高等学校化学学报, 2007,28(7): 1361-1364
37. 覃昊, 李欣, 孟祥丽, 强亮生. O<sub>3</sub>分子在CuO(110)面吸附的密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(1): 164-169
38. 阚玉和, 李强. C<sub>62</sub>及其吡啶衍生物结构与电子光谱的密度泛函理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(1): 174-177
39. 蒋洁, 孟素慈, 马晶. 二聚(2,5-噻吩乙烯撑)基态和激发态的电子结构: 桥基和芳环取代的影响[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 370-376
40. 苏文杰, 姚宜山, 李满宇, 谭回, 付立民, 艾希成, 王雪松, 张建平. DCM衍生物双光子吸收截面的溶剂效应[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 355-359
41. 马海霞, 严彪, 宋纪蓉, 吕兴强, 王连江. DNAZ酰基衍生物的分子结构及量子化学研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 377-381
42. 杨玉环, 潘纲, 马晓楠, 陈灏, 张美一, 何广智, 李薇. Zn(II)在TiO<sub>2</sub>表面上的微观吸附模式研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(2): 387-390
43. 薛严冰, 唐祯安. CO在SnO<sub>2</sub>(110)面吸附特性的密度泛函研究[J]. 高等学校化学学报, 2009,30(3): 583-587

## 文章评论

序号	时间	反馈人	邮箱	标题	内容
					ugg online ugg boots online buy ugg boots boots sale ugg boots cardy ugg boots l cardy tall ugg ugg boots ugg knightsb