

CH₃SH与CN·自由基的反应机理及电子密度拓扑分析

许保恩; 李晓艳; 曾艳丽; 孟令鹏; 张萍; 刘占荣

河北师范大学计算量子化学研究所, 石家庄 050016; 石家庄学院化工学院, 石家庄 050035

摘要:

在B3LYP/6-311++G(d,p)水平上研究了CH₃SH与CN·自由基的反应机理. 找到了三个可能的反应通道, 得到了各反应通道的反应物、中间体、过渡态和产物的优化构型、谐振频率. 通过内禀反应坐标(IRC)跟踪确认了稳定点与过渡态的连接关系. 在CCSD/6-311++G(d,p)水平上进行能量校正, 成功地解释了Brian等的实验结论. 通过对反应进程中一些重要点的电子密度拓扑分析, 讨论了反应进程中化学键的变化规律, 发现了六元环状过渡结构.

关键词: 反应机理 电子密度拓扑分析 结构过渡态

收稿日期 2008-01-29 修回日期 2008-04-14 网络版发布日期 2008-05-14

通讯作者: 孟令鹏 Email: menglp@mail.hebtu.edu.cn

本刊中的类似文章

1. 朱志昂; 黄小群; 陈荣梯. 铜(II)与四(间甲基)苯基卟啉(II)取代反应动力学[J]. 物理化学学报, 1993, 9(05): 635-641
2. 王岩; 曾小兰; 汪玲. 硅杂苯与亲二烯体的Diels-Alder反应[J]. 物理化学学报, 2009, 25(02): 371-376
3. 朱志昂, 延玺, 张智慧, 马刚, 林华宽, 陈荣梯. 钴(II)卟啉与咪唑类配体配位反应热力学、动力学[J]. 物理化学学报, 1996, 12(04): 372-376
4. 石怀彬; 邵春林; 余增亮. 低能氮离子诱发丙酮与重水溶液的反应机理 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(11): 986-990
5. 陈迪钊; 梁逸曾; 徐承建. 动力学体系二维数据的秩分析及其应用[J]. 物理化学学报, 2002, 18(10): 924-929
6. 黄明强; 郝立庆; 周留柱; 顾学军; 王振亚; 方黎; 张为俊. 乙苯光氧化产生二次有机气溶胶的化学成分及反应机理分析[J]. 物理化学学报, 2006, 22(05): 596-601
7. 王周成; 黄龙门; 唐毅; 倪永金; 林昌健. 电化学方法在钛表面制备Co-YSZ/HAp纳米复合涂层[J]. 物理化学学报, 2006, 22(05): 590-595
8. 阮文娟; 朱志昂; 林华宽; 陈正华; 陈红卫; 杨秀嫫; 邵迎; 陈荣梯. 锌、镉及汞卟啉生成反应动力学研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(04): 335-343
9. 刘够生; 宋兴福; 于建国; 钱旭红. 气相中H₂O₂与N₂O反应机理的探讨[J]. 物理化学学报, 2001, 17(06): 491-495
10. 王遵尧; 肖鹤鸣; 李金山. F+Cl₂->ClF+Cl和Cl'+Cl->Cl'+ClF的反应机理[J]. 物理化学学报, 2001, 17(02): 107-110
11. 李小平; 刘志宏; 高世扬; 胡满成; 夏树屏. 氯柱硼镁石在87 °C水中的溶解及相转化动力学[J]. 物理化学学报, 2003, 19(02): 181-184
12. 丁万见; 方维海; 刘若庄. 基态丙酮酸单分子反应的机理[J]. 物理化学学报, 2004, 20(08S): 911-916
13. 徐四川; 赵新生. 在冰表面上硝酸氯和氯化氢反应的机理[J]. 物理化学学报, 1998, 14(01): 5-7
14. 阮文娟; 朱志昂; 黄小群; 陈荣梯; 江冬青. 铁(III)卟啉催化β-胡萝卜素分解动力学研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(04): 312-318
15. 应立明; 韩德刚; 杨惠星. 异丁烷高温热解反应动力学和机理[J]. 物理化学学报, 1994, 10(03): 223-229
16. 袁丽霞; 杨郭英; 孙德升; 王遵尧; 池清清. Br₂+Cl₂=2BrCl反应机理的理论和实验研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(10): 1191-1195
17. 刘红艳; 王遵尧; 刘树深. Cl₂+2HI=2HCl+I₂反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(09): 961-966
18. 宋维平; 傅孝愿; 何绍仁. 氯代酸气相热消除反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(10): 908-915
19. 钱英; 王艳; 冯文林; 刘若庄. 环己二烯与丙烯加成反应的正则速率常数[J]. 物理化学学报, 1997, 13(12): 1084-1089

扩展功能

本文信息

PDF(1869KB)

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

▶ 反应机理

▶ 电子密度拓扑分析

▶ 结构过渡态

本文作者相关文章

▶ 许保恩

▶ 李晓艳

▶ 曾艳丽

▶ 孟令鹏

▶ 张萍

▶ 刘占荣

20. 吕玲玲;王永成;Au⁺(¹S, ³D)与N₂O(¹Σ⁺)反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(03): 265-269
21. 高立国;王永成;耿志远;陈晓霞;吕玲玲;戴国梁;王冬梅.气相中Sc⁺和Ti⁺与CS₂反应的计算研究[J]. 物理化学学报, 2005,21(10): 1102-1107
22. 汪志祥;刘若庄;黄明宝.CH自由基与O₂反应得从头算研究[J]. 物理化学学报, 1997,13(05): 385-388
23. 常杰;滕波涛;相宏伟;李永旺;孙子罕.用UBI-QEP方法分析钴系Fischer-Tropsch合成催化反应机理[J]. 物理化学学报, 2005,21(11): 1223-1228
24. 赵新生.大气臭氧层破坏中冰晶表面反应的机理[J]. 物理化学学报, 2004,20(08S): 936-938
25. 王永成;戴国梁;耿志远;吕玲玲;王冬梅.乙烯自由基与臭氧反应的DFT计算研究[J]. 物理化学学报, 2004,20(09): 1071-1077
26. 薛可轶;高庆宇;刘兵;徐良芹.H₂O₂-Na₂S₂O₃反应对pH和反应物起始浓度比的依赖性[J]. 物理化学学报, 2004,20(07): 772-775
27. 周俊红;曾艳丽;孟令鹏;郑世钧.CIO与CIO自由基反应机理及电子密度拓扑分析[J]. 物理化学学报, 2005,21(02): 166-172
28. 钟起玲;张小红;粟晓琼;章磊;刘跃龙;任斌;田中群.异黄樟油素在铂电极上电氧化及原位拉曼光谱[J]. 物理化学学报, 2004,20(01): 94-97
29. 李永红;陈丽萍;徐文媛;洪三国.2-溴丙酸气相热消除反应的机理[J]. 物理化学学报, 2003,19(05): 389-392
30. 廖川平;顾明元.苯胺聚合反应中重铬酸盐的还原机理[J]. 物理化学学报, 2003,19(07): 580-583
31. 苏育志;郭仕恒;萧翼之;肖敏;杨绮琴.2,2'-二氨基苯氧基二硫化物的电极过程动力学研究[J]. 物理化学学报, 2004,20(05): 518-523
32. 云虹;张慧;陈建华;陈鸿博;林昌健.CuO-ZnO-ZrO₂催化甲醇水蒸汽重整反应机理和中间态[J]. 物理化学学报, 2004,20(05): 524-528
33. 韩世同;习海玲;付贤智;王绪绪;丁正新;林志聪;苏文悦.芥子气模拟剂2-氯乙基乙基硫醚的光催化降解[J]. 物理化学学报, 2004,20(03): 296-301
34. 翟志才;柏云杉;王遵尧;王连生.Br₂+2HI=2HBr+I₂应机理的密度泛函理论[J]. 物理化学学报, 2004,20(04): 400-404
35. 田燕;何天敬;陈东明;刘凡镇.·OH自由基与CH₃CN反应机理及动力学[J]. 物理化学学报, 2008,24(04): 587-594
36. 王俊霞;于锋;刘静;刘世林;周晓国.羟基负离子与苯分子的反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(08): 1399-1399
37. 徐志瑾;严继民.He+C₆₀↔(He@C₆₀)的反应势垒研究[J]. 物理化学学报, 1995,11(04): 346-350
38. 张临阳;张家穆;W.Fuss.光引发BrC₂F₄Br+C₂F₄调聚反应的光强影响[J]. 物理化学学报, 1995,11(04): 308-314
39. 李庆水;林玉琴;廖远琰.甲醇催化脱氢反应的研究[J]. 物理化学学报, 1995,11(05): 442-446
40. 康庆华;钟顺和.激光促进乙醇氧化偶联表面反应机理[J]. 物理化学学报, 1995,11(06): 498-503
41. 张国栋.Ni-P化学镀反应速率及机理研究[J]. 物理化学学报, 1998,14(05): 429-434
42. 李来才;田安民.CH₃(²A')自由基与臭氧反应机理的量子化学研究[J]. 物理化学学报, 2003,19(07): 626-629
43. 王进;陈鸿博;云虹;林敬东;易军;张鸿斌;廖代伟.合成甲醇的催化剂Rh-ZnO/MWNTs的研究[J]. 物理化学学报, 2003,19(01): 65-69
44. 徐四川;赵新生.硝酸氯在冰表面上反应的研究[J]. 物理化学学报, 1998,14(11): 988-994
45. 王勇;李浩然;吴韬;王从敏;韩世钧.烷基咪唑型卤盐类离子液体的合成机理研究[J]. 物理化学学报, 2005,21(05): 517-522
46. 刘俊伶;尚静;王佩怡;李来才;田安民.CH₃CHF自由基与HNCO反应机理的理论[J]. 物理化学学报, 2006,22(08): 921-925
47. 庞先勇;冯文林;王艳;张绍文.CH₃与NO在单、三态势能面上的反应机理[J]. 物理化学学报, 1996,12(05): 391-395
48. 倪哲明;毛江洪;潘国祥;胥倩;李小年.Pd催化甲醇裂解制氢的反应机理[J]. 物理化学学报, 2009,25(05): 876-882
49. 陈新;李瑛.二氯乙烯锍烯与甲硫醚环加成的反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(12): 2229-2235
50. 高立国;宋小利;陈晓霞;王永成.气相中Y⁺活化CS₂中的C—S键[J]. 物理化学学报, 2008,24(11): 2083-2088
51. 毛江洪;倪哲明;潘国祥;胥倩.Cu催化水煤气的变换反应机理[J]. 物理化学学报, 2008,24(11): 2059-2064
52. 胡启山;刘俊伶;李来才;田安民.钴原子催化活化乙烷的反应机理[J]. 物理化学学报, 2007,23(06): 916-920
53. 黄可龙;刘人生;杨幼平;刘素琴;王丽平.形貌可控的四氧化三钴溶剂热合成及反应机理[J]. 物理化学学报,

- 2007,23(05): 655-658
54. 吴芑;何绍仁. 乙烯亚胺与亚胺[2+2]环加成反应的理论研究[J]. 物理化学学报, 2000,16(03): 243-247
55. 席靖宇;王志飞;王卫平;吕功煊.Cu-Ni/Zn催化剂甲醇裂解机理原位XPS研究 [J]. 物理化学学报, 2002,18(01): 82-86
56. 刘赵穹;马骏;张昭良;杨锡尧.Sn_{0.5}Ti_{0.5}O₂催化剂上SO₂、NO和CO反应的机理[J]. 物理化学学报, 2002,18(03): 193-196
57. 刘治建;蔡遵生;宁宇;李艳妮;王贵昌;赵学庄.BrO₃⁻-SO₃²⁻-H⁺-KMnO₄系pH振荡反应[J]. 物理化学学报, 2001,17(08): 676-681
58. 王岩;方德彩;傅孝愿. 硫代双烯酮二聚反应机理的理论研究[J]. 物理化学学报, 1999,15(01): 35-39
59. 冯海霞;朱志昂;王传忠;阮文娟;李瑛;陈荣梯. 钴(II)酞菁与巯基乙醇轴向配位反应的动力学[J]. 物理化学学报, 1999,15(02): 167-172
60. 陈铜;李文钊;于春英. 氧化镍与载体相互作用对乙烷氧化脱氢的影响[J]. 物理化学学报, 1999,15(07): 613-618
61. 陈波珍;黄明宝;苏红梅;孔繁敖.CH₂+O₂反应的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(10): 869-872
62. 蔡小萍;方德彩;傅孝愿.ClONO₂与O(³P)的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(08): 689-693
63. 赵振波;孙闻东;杨向光;叶兴凯;吴越. 异丁烷-丁烯烷基化杂多酸-醋酸催化机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(07): 613-620
64. 刘丹;陈光巨;刘若庄;傅孝愿. 2-溴乙酸气相热消除反应的机理探讨[J]. 物理化学学报, 1999,15(10): 872-876
65. 邝平先;陈波珍;黄明宝.C(³P)与H₂S反应的反应机理[J]. 物理化学学报, 2000,16(05): 389-392
66. 孟令鹏;郑世钧;蔡新华. 氧原子与二硫化碳反应的机理[J]. 物理化学学报, 1999,15(11): 990-996
67. 周志刚;戴乾圆. 烯炔亲电加成反应机理的理论探讨[J]. 物理化学学报, 1999,15(06): 500-505
68. 石土金;李宗和;刘若庄.HNCO+OH-→H₂O+NCO的反应机理[J]. 物理化学学报, 1999,15(03): 247-252
69. 胡海泉;刘成卜. 双自由基CF₂与O₃的反应机理[J]. 物理化学学报, 1998,14(12): 1104-1107
70. 杨丽娟;孟令鹏;曾艳丽;郑世钧.CH₂NH与O(³P)反应的量子化学及电子密度拓扑研究[J]. 物理化学学报, 2007,23(03): 311-316
71. 盛颖宏;方德彩;傅孝愿. 亚甲基烯酮与5-亚甲基-1, 3-二噁烷-4, 6-二酮反应机理的研究[J]. 物理化学学报, 1996,12(06): 496-501
72. 蒋雄. 钴(II)离子阴极还原的研究[J]. 物理化学学报, 1993,9(01): 129-133
73. 戴建波;白令君;张一宝;臧雅茹;江冬青;顾卓英;赵学庄. 肾上腺素氧化反应的研究——氧化反应动力学和机理以及自由及中间体[J]. 物理化学学报, 1991,7(03): 260-269
74. 杨松青;蒋汉瀛. 黄铁矿的电化学研究[J]. 物理化学学报, 1991,7(06): 735-739
75. 刘乐燕;耿志远;赵存元;王永成;李朝晖. 气相中烯丙基负离子与N₂O反应机理[J]. 物理化学学报, 2007,23(02): 217-222
76. 赵英国;周晓国;于锋;戴静华;刘世林. 氧负离子自由基与苯的反应机理研究[J]. 物理化学学报, 2006,22(09): 1095-1100
77. 魏青;许保恩;孙翠红;李晓艳;孟令鹏;任蕾.HNCS与Cl原子的反应机理及电子密度拓扑分析[J]. 物理化学学报, 2009,25(08): 1623-1628
78. 蔡皖飞;汪晓慧;李来才;田安民.N-(邻氯苯基)苯甲酰胺在CuX(X=I, Br)催化下的分子内O-芳基化反应机理[J]. 物理化学学报, 2009,25(10): 2101-2106
79. 王艳坤;张建民;兰梦. 温度对ZnO薄膜电沉积的影响[J]. 物理化学学报, 2009,25(10): 1998-2004
80. 王欢;赵淑凤;兰阳春;刘晓;陆嘉星. 肉桂醇电化学还原反应机理[J]. 物理化学学报, 0,(): 0-0