

• 研究论文 •

BrO 与 CH₃SH 反应机理的量子化学及拓扑研究

樊红敏^{a,b} 李晓艳^{a,c} 孟令鹏^a 郑世钧^{*,a} 曾艳丽^a

(^a 河北师范大学计算量子化学研究所 石家庄 050016)

(^b 中国电子科技集团公司第十八研究所 天津 300381)

(^c 中国科学院研究生院化学与化学工程学院 北京 100049)

摘要 利用密度泛函和电子密度拓扑分析方法对 BrO 与 CH₃SH 反应的微观机理进行了理论研究. 在 B3LYP/6-311G (d, p) 水平上对反应势能面上的各驻点进行几何构型的全优化; 振动分析和 IRC 计算证实了中间体和过渡态的真实性和相互连接关系; 计算得到了各反应通道的活化能, 并进行了零点能校正. 计算结果表明: 该反应存在 7 个反应通道, 其中生成 CH₃S+HOBr 和 CH₃SO+HBr 的通道为主要反应通道. 通过对反应过程中部分驻点的电子密度拓扑分析, 首次发现了接近平面的四元环状过渡态, 从而拓展了原来对环状结构过渡态定义的适用范围.

关键词 反应机理; 电子密度拓扑分析; 结构过渡态

Quantum Chemical and Topological Study on the Reaction Mechanism of BrO with CH₃SH

FAN, Hong-Min^{a,b} LI, Xiao-Yan^{a,c} MENG, Ling-Peng^a ZHENG, Shi-Jun^{*,a}
ZENG, Yan-Li^a

(^a Institute of Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

(^b Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300381)

(^c College of Chemistry and Chemical Engineering, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The reaction mechanism of BrO with CH₃SH has been investigated by density function theory (DFT) and electronic density topological analysis method. Geometries of the stationary points on the potential energy surface have been optimized at B3LYP/6-311g (d, p) level. Vibration analysis and intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation at the same level have been applied to validate the connection of the stationary points. The reaction barriers with zero point energy correction have also been calculated. The calculated results show that there are seven pathways on the reaction surface of BrO with CH₃SH, and those in the formations of CH₃S+HOBr and CH₃SO+HBr are dominant. The non-planar four-member-ring structure transition state (STS), which was firstly found in this paper, extended the concept of ring STS.

Keywords reaction mechanism; topological analysis of electronic density; structure transition state

酸雨是一种复杂的大气化学和物理现象. 酸雨中含有多种有机和无机酸, 其中硫酸是主要的, 因而大气中的含硫化合物受到了科研工作者的密切关注. 虽然含硫化合物只占空气体积的百万分之一^[1], 但它们在大气和

生物圈内却起着很重要的作用, 硫化学和环境保护已经引起了科学家的广泛注意. 大气中有机硫化化合物的主要来源是生物分解^[2], 其中 CH₃SH (methanethiol) 是一种重要的含硫化合物, 占大气中有机硫化物的 10% 左右.

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

Received August 22, 2006; revised October 30, 2006; accepted November 8, 2006.

国家自然科学基金(No. 20573032)、河北省自然科学基金(No. B2006000137)和河北师范大学科研基金(No. L2005Q07)资助项目.

近年来, 围绕 CH_3SH 与分子和自由基的反应机理人们做了许多实验和理论的研究. Maguin 等^[3]用 DOAS 光谱测定法研究了 IO 与 CH_3SH 的反应, 指出在 298 K 时该反应的绝对反应速率 $k = (6.6 \pm 1.3) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Alfonso 等^[4]采用 DF-MS 技术, 在 259~233 K 和 66.6~399.9 Pa 条件下首次测定 BrO 与 CH_3SH 反应的速率常数 $k(T) = (2.2 \pm 1.9) \times 10^{-15} \exp[(827 \pm 255)/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 并指出随着温度的升高该反应速度减慢, 随压强增大反应速度加快, 但对反应的理论研究尚未见报道. 本文利用量子化学计算方法, 研究了 BrO 与 CH_3SH 反应的微观机理, 并对反应过程中部分驻点进行了电子密度拓扑分析, 讨论了反应进程中化学键的变化情况, 以期为该类反应的进一步研究提供理论依据.

1 计算方法

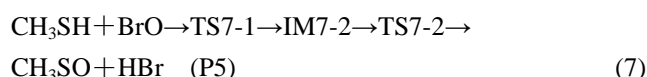
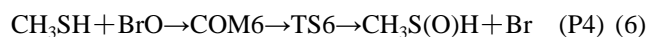
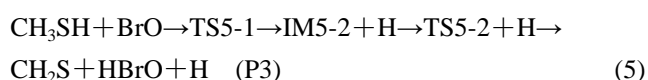
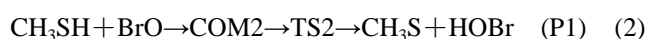
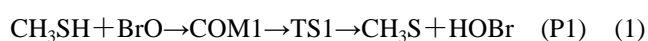
采用 DFT [B3LYP/6-311G(d, p)]方法优化得到了 CH_3SH 与 BrO 反应的所有反应物、中间体、过渡态及产物的几何构型. 在相同水平上计算了它们的能量, 得到了各反应通道的反应势垒以及反应过程中的能量变化. 通过振动频率分析确认了过渡态, 并通过内禀反应坐标(IRC)计算, 验证了各反应通道中过渡态与反应物、中间体及产物的连接关系. 对其中一个主要反应通道的关键点进行了电子密度拓扑分析, 讨论了反应过程中化学键的变化. 上述计算采用 Gaussian 98^[5]程序包完成. 电子密度拓扑分析使用 AIM-2000^[6]程序和我们自行编写的电子密度拓扑分析程序 GTA-2000^[7]完成.

2 结果与讨论

2.1 稳定构型及反应途径

采用 B3LYP 方法和 6-311G(d, p)基组, 对 BrO 与 CH_3SH 反应体系的反应物、中间体、过渡态和产物进行了全优化, 优化构型见图 1.

计算表明 CH_3SH 与 BrO 的反应有如下 7 个反应通道:



反应通道(1)和(2)为 BrO 自由基的 O 原子分别从两个不同方向进攻 CH_3SH 巯基上的氢原子, 形成络合物 COM1 和 COM2. 然后 COM1 和 COM2 中的 S(2)—H(3)键长逐渐增大, 分别经过过渡态 TS1, TS2 后, 断裂得到相同的产物 CH_3S 和 HOBr. 内禀反应坐标(IRC)计算也确认了反应物、过渡态、中间体和产物的连接关系. 计算结果表明这两个反应都是一步进行的抽提氢反应.

反应通道(3)和(4)为反应物 BrO 自由基的 O 原子分别从两个不同方向进攻 CH_3SH 甲基上的 H(6)原子, 同时 C(1)—H(6)键长逐渐增大, 经过相应的过渡态 TS3, TS4 后 C(1)—H(6)键继续拉长, 直至断裂生成产物 CH_2SH 和 HOBr.

反应通道(5)中, BrO 自由基中 Br 原子向 S 原子靠近, 同时 S(2)—H(3)键逐渐拉长, 在 $R_{\text{S}(2)-\text{Br}(7)} = 2.1845 \text{ \AA}$, $R_{\text{S}(2)-\text{H}(3)} = 2.3603 \text{ \AA}$ 处达到能量极大值 TS5-1. 然后 $R_{\text{S}(2)-\text{Br}(7)}$, $R_{\text{S}(2)-\text{H}(3)}$ 逐渐缩短, 同时 O(8)向 H(4)方向靠近, 形成五元环状的中间体 IM5-2. IM5-2 中 O(8)—H(4)键缩短, 同时 C(1)—H(4)和 S(2)—Br(7)键长逐渐增大, 经过过渡态 TS5-2 后形成产物 CH_2S , HOBr 和 H. 对 TS5-1, TS5-2 进行频率计算, 结果表明仅有一个振动模式的频率是虚频, 分别为 -417.5956 和 $-386.7657 \text{ cm}^{-1}$, 内禀反应坐标(IRC)计算也确认了反应物、过渡态、中间体和产物的连接关系. 由此可见, 该反应通道分两步进行的.

反应通道(6)和(7)中, BrO 自由基中 O 原子分别从两个不同方向进攻 CH_3SH 中 S 原子, 通道(6)中先形成络合物 COM6, O 在进攻 S(2)过程中 S(2)—O(7)键缩短, O(7)—Br(8)键伸长. 经过过渡态 TS6, S(2)—O(7)继续缩短, O(7)—Br(8)键继续伸长直至断裂生成产物 $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{H}$ 和 Br. 通道(7)中随着 S(2)—O(7)键的形成、缩短到达过渡态 TS7-1, 之后 O(7)—Br(8)逐渐伸长、S(2)—O(7)继续缩短, 同时 Br 原子向 H(3)方向靠近到达中间体 IM7-2 后, Br 原子继续向 H(3)的方向靠近, O(7)—Br(8)继续伸长, Br(8)—H(3)键开始形成, 经过四元环状的过渡态 TS7-2 后 O(7)—Br(8), S(2)—H(3)键逐渐伸长直至断裂, Br(8)—H(3)键缩短形成产物 CH_3SO 和 HBr. 对过渡态 TS6, TS7-1 和 TS7-2 进行频率计算, 结果表明均有且只有一个振动虚频, 内禀反应坐标(IRC)计算确认了反应物、过渡态和产物之间的连接关系, 证明了各反应通道的正确性.

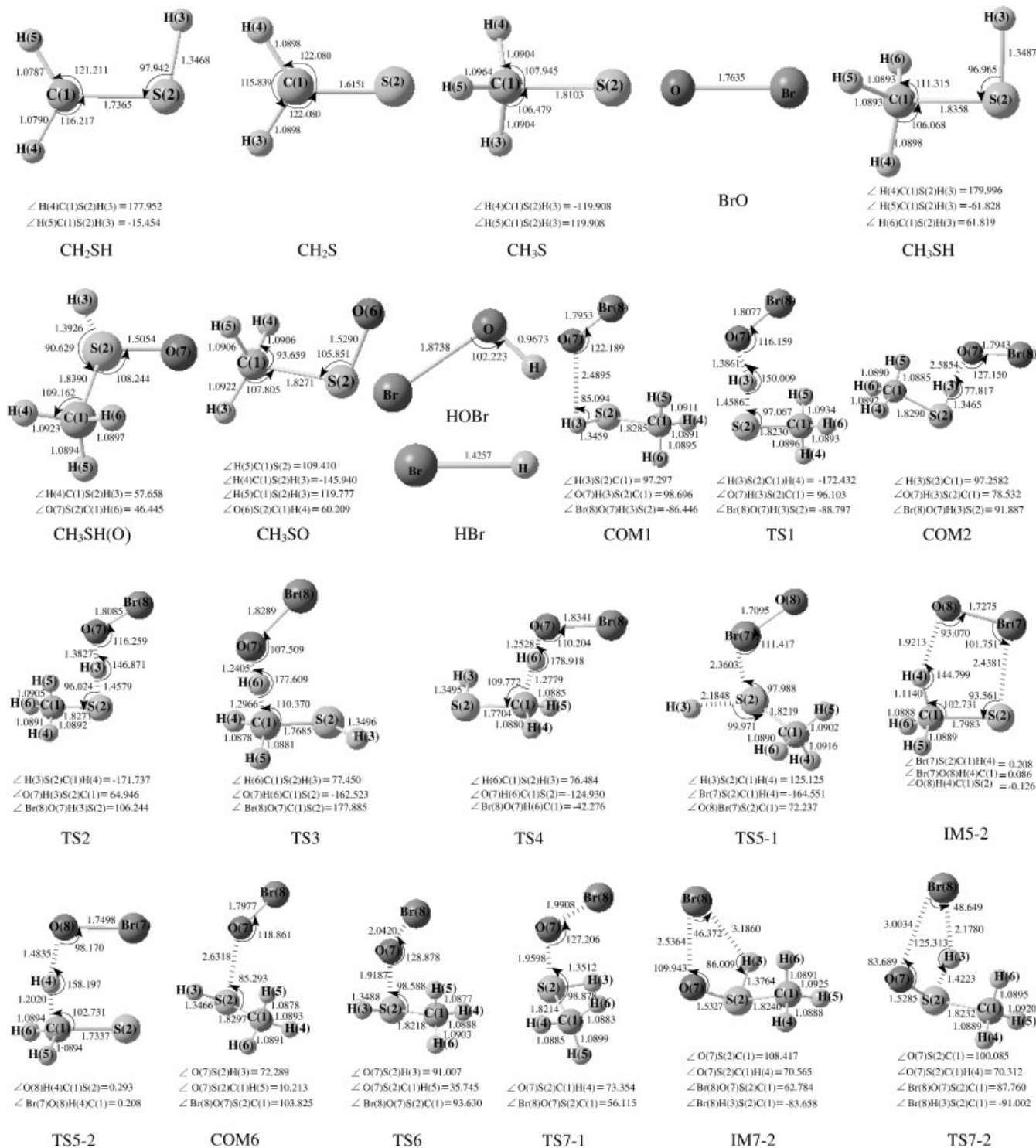


图 1 优化得到的反应物、中间体、过渡态、产物的几何构型

Figure 1 The geometries of reactants, intermediates, transition states and products [bond length: Å; bond angle: (°)]

2.2 反应势垒

图 2 为 BrO 与 CH₃SH 反应能量变化示意图. 表 1 列出了 CH₃SH 与 BrO 自由基的反应各反应通道中的反应物、中间体、过渡态和产物的能量、零点能、校正过的能量及相对能量.

由表 1 和图 2 可以看出, 反应通道(1)~(7)的放热分

别为 48.3, 48.3, 3.2, 3.2, -173.8, 21.2, 183.4 kJ·mol⁻¹, 即除通道(5)是吸热反应外, 其它 6 个反应通道均为放热反应.

这 7 个反应通道的能垒分别为 0.8, 3.1, 8.8, 10.8, 305.3 (0.1), 28.0, 16.9 (8.8) kJ·mol⁻¹ (括号内的是第 2 步反应的能垒). 由此可以看出通道(5)的能垒最高, 为

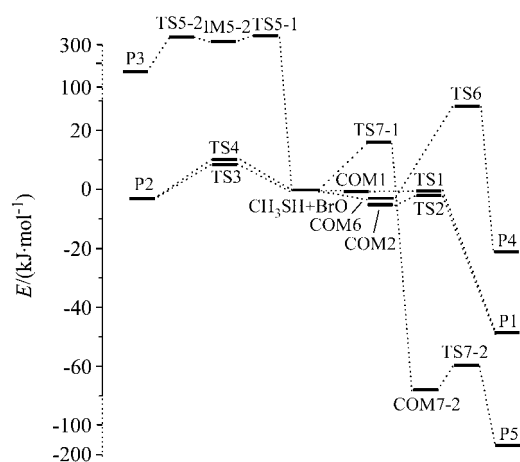


图2 CH₃SH 与 BrO 反应途径中各驻点的相对能量

Figure 2 Relative energies of the stationary points on the reaction pathways of CH₃SH and BrO

310.8 kJ·mol⁻¹, 所以此反应通道最难进行; 其他 6 个通道的能垒均低于 40 kJ·mol⁻¹, 这 6 个通道均较容易发生. 其中生成产物 P1 的通道(1), (2)的过渡态能量分别比反应物的能量低 0.5 和 1.9 kJ·mol⁻¹, 所以这两个通道的反应极易进行. 生成产物 P2, P5 的通道(3), (4), (7)的能垒也不是很高, 所以也较容易进行. 但产物 P2 的能量仅比反应物的能量低 3.2 kJ·mol⁻¹, 所以产物 P2 不稳定, CH₃S+HOBBr 和 CH₃SO+HBr 应为主要的反应产物. 生成产物 P4 的通道(6)的能垒虽不是很高, 但产物的能量

却远远高于产物 P1 和 P5, 应不是主要的反应通道.

综上所述, 通道(1), (2), (7)为主要反应通道, CH₃S, HBrO, CH₃SO 和 HBr 为反应主要的产物. 且这几个通道均是放热的, 所以整个反应是放热反应.

2.3 主要反应通道的电子密度拓扑分析

根据 Bader 等^[8,9]提出的电子密度拓扑分析理论, 一个分子中电子密度分布的拓扑性质取决于电子密度的梯度矢量场 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ 和 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. 电子密度的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ 是 $\rho(\mathbf{r})$ 的二阶导数, 并且有 $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, 此处 λ_i 为键鞍点处电子密度的 Hessian 矩阵本征值, 如果 Hessian 矩阵三个本征值为一正两负, 记作(3,-1)关键点, 称为键鞍点(BCP), 表明两原子间成键, 如果相邻的两个原子之间存在着成键作用, 那么一定有一条从键鞍点出发连接两原子核的键径存在. 如果三个本征值为两正一负, 记作(3,+1)关键点, 称为环鞍点(RCP), 它的存在标志着环结构的存在^[8]. 一般来讲, 键鞍点处电子密度 $\rho(\mathbf{r}_c)$ 越大, 说明该化学键的强度越大; 反之, 如果 $\rho(\mathbf{r}_c)$ 越小, 说明该化学键的强度越小. 键鞍点处的 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ 与键的性质有关, 若 $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$, \mathbf{r}_c 点的电荷浓集, 并且该值越负, 化学键的共价性越强; $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$, \mathbf{r}_c 点的电荷发散, 并且该值越正, 化学键的离子性越强.

表1 反应物、中间体、过渡态及产物的能量

Table 1 The energies of the reactants, intermediates, transition states and products

Species	$E_{\text{cle}}/\text{a.u.}$	ZPE/a.u.	$E_{\text{tot}}/\text{a.u.}$	BSSE	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
CH ₃ SH+BrO	-3088.0176	0.0475	-3087.9701		0.0
CH ₃ S+HOBBr	-3088.0366	0.0488	-3087.9885		-48.3
CH ₂ SH+HOBBr	-3088.0154	0.0441	-3087.9713		-3.2
CH ₂ S+HOBBr+H	-3087.9413	0.0374	-3087.9039		173.8
CH ₃ S(O)H+Br	-3088.0284	0.0502	-3087.9782		-21.2
CH ₃ SO+HBr	-3088.0858	0.0459	-3088.0400		-183.4
COM1	-3088.0212	0.0485	-3087.9728	0.0022	-1.3
COM2	-3088.0233	0.0486	-3087.9747	0.0026	-5.0
IM5-2+H	-3087.8970	0.0405	-3087.8565	0.0040	298.3
COM6	-3088.0234	0.0488	-3087.9746	0.0026	-4.7
IM7-2	-3088.0506	0.0512	-3087.9994	0.0032	-68.4
TS1	-3088.0157	0.0454	-3087.9703		-0.5
TS2	-3088.0162	0.0454	-3087.9708		-1.9
TS3	-3088.0099	0.0432	-3087.9667		8.8
TS4	-3088.0091	0.0431	-3087.9660		10.8
TS5-1	-3087.8960	0.0422	-3087.8538		305.3
TS5-2+H	-3087.8945	0.0381	-3087.8564		298.4
TS6	-3088.0078	0.0484	-3087.9594		28.0
TS7-1	-3088.0124	0.0488	-3087.9636		16.9
TS7-2	-3088.0412	0.0484	-3087.9928		-59.6

2.3.1 反应通道(1)的电子密度拓扑分析

反应通道(1)为 BrO 自由基中的 O 原子进攻反应物 CH₃SH 中巯基上的氢原子, 经过 COM 和过渡态 TS1, 分裂生成产物 CH₃S 和 HBrO. 对此反应通道中的各关键点进行了电子密度拓扑分析, 表 2 为 IRC 反应途径上各关键点的拓扑性质变化, 图 3 是各关键点电子密度梯度径图.

一般来讲, 电荷密度 $\rho(r_c)$ 越大, 该化学键的强度越

强. 从表 2 可以看出, 在 COM1→TS1→P1 的反应过程中, S(2)—H(3)键键鞍点处的电荷密度从 0.2177 逐渐减小到 0.0666, 说明 S(2)—H(3)键的强度逐渐减弱, 直至消失; 在 $S = -2.40$ 时, H(3)—O(7)键开始形成, 此时键鞍点处的 $\rho(r_c)$ 是 0.0239, 形成 H(3)—O(7)键后, 随着反应的进行, 其键鞍点处的电荷密度逐渐增大至 0.3220, 说明 H(3)—O(7)键形成后键的强度逐渐增加; O(7)—Br(8)键键鞍点处的电荷密度先增大, 到达 $S = -0.12$

表 2 IRC 反应途径(1)中各种构型关键点的拓扑性质^a

Table 2 Topological properties at the critical points of molecules on IRC reaction pathway (1) COM1→TS1→P1

S	COM1	-2.40	-1.20	-0.30	-0.10	0.00(TS1))	+0.10	+0.30	+0.40	+0.80
S(2)—H(3) bond										
ρ	0.2177	0.2177	0.2165	0.1977	0.1799	0.1676	0.1538	0.1222	0.1077	0.0666
λ_1	-0.4359	-0.4397	-0.4463	-0.4235	-0.3816	-0.3537	-0.3159	-0.2361	-0.2003	-0.1057
λ_2	-0.3977	-0.4003	-0.4094	-0.3951	-0.3574	-0.3328	-0.2972	-0.2229	-0.1893	-0.0995
λ_3	0.1867	0.1949	0.2243	0.3149	0.3325	0.3436	0.3342	0.3202	0.3102	0.2620
$\nabla^2\rho(r)$	-0.6470	-0.6451	-0.6314	-0.5037	-0.4065	-0.3429	-0.2789	-0.1388	-0.0794	0.0568
ε	0.0961	0.0984	0.0901	0.0719	0.0677	0.0628	0.0629	0.0592	0.0581	0.0623
H(3)—O(7) bond										
ρ	0.0239	0.0195	0.0314	0.0751	0.0947	0.1070	0.1219	0.1653	0.1927	0.3220
λ_1	-0.0227	-0.0200	-0.0421	-0.1485	-0.2095	-0.2543	-0.3094	-0.5033	-0.6447	-1.5273
λ_2	-0.0172	-0.0053	-0.0315	-0.1346	-0.1926	-0.2356	-0.2885	-0.4758	-0.6130	-1.4754
λ_3	0.1106	0.0947	0.1858	0.4514	0.5494	0.6081	0.6716	0.8187	0.8750	0.9954
$\nabla^2\rho(r)$	0.0707	0.0694	0.1122	0.1683	0.1473	0.1182	0.0737	-0.1604	-0.3827	-2.0073
ε	2.7736	0.3198	0.3365	0.1033	0.0877	0.0794	0.0724	0.0578	0.0517	0.0352
O(7)—Br(8) bond										
ρ	0.1680	0.1713	0.1721	0.1664	0.1638	0.1630	0.1615	0.1594	0.1585	0.1552
λ_1	-0.2270	-0.2318	-0.2326	-0.2230	-0.2187	-0.2172	-0.2157	-0.2136	-0.2127	-0.2097
λ_2	-0.2254	-0.2311	-0.2325	-0.2217	-0.2169	-0.2153	-0.2127	-0.2087	-0.2068	-0.2007
λ_3	0.5753	0.5876	0.5932	0.5750	0.5659	0.5613	0.5588	0.5521	0.5490	0.5356
$\nabla^2\rho(r)$	0.1230	0.1247	0.1281	0.1303	0.1303	0.1288	0.1304	0.1298	0.1295	0.1252
ε	0.0071	0.0030	0.0004	0.0059	0.0083	0.0088	0.0141	0.0235	0.0285	0.0448

^a S—反应进程, ρ —电荷密度.

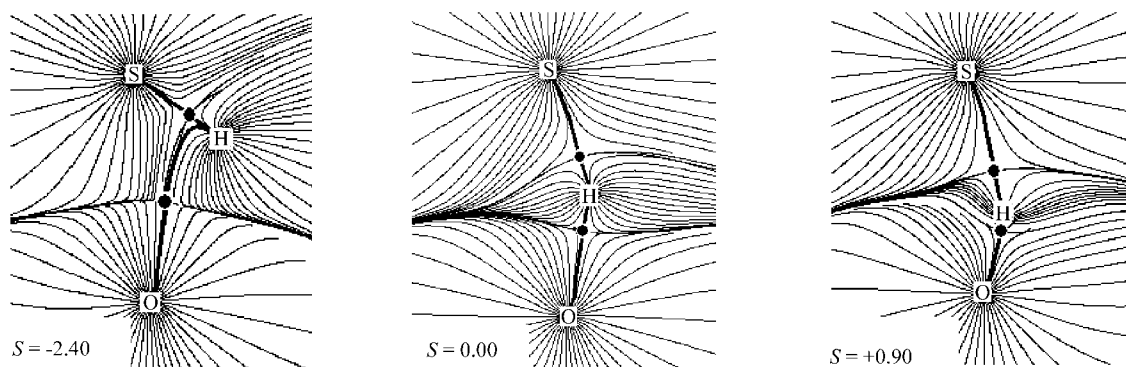


图 3 反应通道(1)中主要关键点的电子密度梯度径

● 代表键鞍点

Figure 3 Gradient path of the electronic density for the main points on the reaction path (1)

● denotes bond critical points

之后减小, 变化程度不是很明显, 表明在 H(3)—O(7)键形成、S(2)—H(3)键断裂的过程中, O(7)—Br(8)键的强度变化不明显.

从图 3 中可以看出, 在 $S = -2.40$ 时, H(3)—O(7)键开始形成, 化学键的弯曲程度很大, 说明这是一个非常弱的化学键, 随着反应的进行, H(3)—O(7)键径逐渐变直, 且 H(3)—O(7)键逐渐缩短, 同时 S(2)—H(3)键逐渐增长, 在 $S = +0.90$ 时, S(2)—H(3)键开始弯曲, 说明在化学反应过程中此化学键逐渐变弱, 由此可以说明在 COM1→TS1→P1 的反应过程中 H(3)—O(7)键逐渐增强,

S(2)—H(3)键逐渐变弱. 图 3 形象地表明了 H(3)—O(7)键的形成及 S(2)—H(3)键的断裂过程, 证明了该反应途径的正确性.

2.3.2 反应通道(7)的电子密度拓扑分析

由于通道(7)中存在四元环状特殊过渡结构, 所以对此反应通道中的部分关键点进行了电子密度拓扑分析, 将各关键点处的电子密度 $\rho(r_c)$ 列于表 3, 并绘制了各反应通道的主要关键点处的电子密度梯度径图(图 4), 取四元环所在平面的密度分布进行拓扑分析讨论.

表 3 IRC 反应途径(7)中各种构型关键点的拓扑性质
Table 3 Topological properties at the critical points of molecules on reaction pathway (7)

反应物→TS7-1→IM7-2											
<i>S</i>	反应物	-2.00	-0.30	-0.20	-0.10	0.00 (TS8-1)	+0.10	+0.20	+0.60	+3.00	+IM7-2
S(2)—O(7) bond											
ρ		0.0577	0.0987	0.1020	0.1054	0.1122	0.1195	0.1236	0.1413	0.2545	0.2551
$\nabla^2\rho(r)$		0.1653	0.1969	0.1939	0.1898	0.1784	0.1627	0.1528	0.0957	0.2643	0.2704
Br(8)—O(7) bond											
ρ	0.1624	0.1522	0.1203	0.1178	0.1154	0.1107	0.1061	0.1036	0.0942	0.0524	0.0374
$\nabla^2\rho(r)$	0.1205	0.1264	0.1564	0.1597	0.163	0.1701	0.1772	0.1806	0.1941	0.1601	0.1054
S(2)—H(3) bond											
ρ	0.2160	0.2174	0.2197	0.2198	0.2199	0.2202	0.2202	0.2203	0.2204	0.2151	0.2164
$\nabla^2\rho(r)$	-0.6373	-0.6450	-0.6591	-0.6596	-0.6606	-0.6625	-0.6629	-0.6633	-0.6646	-0.6362	-0.6438
IM7-2→TS7-2→P5											
<i>S</i>	IM8-2	-2.90	-0.70	-0.10	-0.04	0.00 (TS8-2)	+0.10	+0.20	+0.50	+0.60	+5.50
S(2)—O(7) bond											
ρ	0.2551	0.2543	0.2547	0.2552	0.2553	0.2554	0.2555	0.2556	0.2556	0.2553	0.2492
λ_1	-0.3759	-0.3759	-0.3777	-0.3795	-0.3801	-0.3805	-0.3813	-0.3823	-0.3854	-0.3862	-0.3821
λ_2	-0.3650	-0.3627	-0.3638	-0.3637	-0.3636	-0.3636	-0.3629	-0.3617	-0.3546	-0.3515	-0.3201
λ_3	1.0113	0.9959	1.0433	1.0924	1.1027	1.1097	1.1270	1.1446	1.1944	1.2087	1.1943
$\nabla^2\rho(r)$	0.2704	0.2573	0.3018	0.3492	0.3590	0.3656	0.3828	0.4006	0.4544	0.4709	0.4920
Br(8)—O(7) bond											
ρ	0.0374	0.0289	0.0187	0.0169	0.0168	0.0166	0.0163	0.0159	0.0147		
λ_1	-0.0357	-0.0261	-0.0143	-0.0126	-0.0124	-0.0123	-0.0120	-0.0117	-0.0106		
λ_2	-0.0329	-0.0240	-0.0141	-0.0114	-0.0110	-0.0107	-0.0099	-0.0089	-0.0013		
λ_3	0.1740	0.1267	0.0781	0.0731	0.0729	0.0726	0.0722	0.0719	0.0707		
$\nabla^2\rho(r)$	0.1054	0.0766	0.0497	0.0492	0.0495	0.0496	0.0504	0.0513	0.0587		
Br(8)—H(3) bond											
ρ		0.0132	0.0259	0.0363	0.0382	0.0396	0.0434	0.0478	0.0665	0.0746	0.1951
λ_1		-0.0104	-0.0265	-0.0416	-0.0444	-0.0466	-0.0528	-0.0599	-0.0913	-0.1057	-0.3500
λ_2		-0.0031	-0.0245	-0.0407	-0.0436	-0.0458	-0.0520	-0.0589	-0.0899	-0.1043	-0.3498
λ_3		0.0617	0.1141	0.1474	0.1521	0.1557	0.1643	0.1727	0.1988	0.2080	0.3251
$\nabla^2\rho(r)$		0.0483	0.0631	0.0652	0.0641	0.0633	0.0596	0.0539	0.0175	-0.0020	-0.3747
RCP											
ρ		0.0131	0.0154	0.0155	0.0155	0.0155	0.0154	0.0153	0.0147		
λ_1		-0.0098	-0.0112	-0.01135	-0.0113	-0.0114	-0.0113	-0.0113	-0.0106		

续表

		RCP										
λ_2		0.00338	0.0170	0.0157	0.0153	0.0150	0.0138	0.0122	0.0014			
λ_3		0.0603	0.0611	0.0633	0.0639	0.0642	0.0653	0.0664	0.0703			
$\nabla^2\rho(r)$		0.0538	0.0669	0.0677	0.0679	0.0678	0.0677	0.0673	0.0611			
		S(2)—H(3) bond										
P		0.2164	0.2174	0.2130	0.2001	0.1969	0.1944	0.1869	0.1781	0.1432	0.1308	0.0122
λ_1		-0.4636	-0.4702	-0.4674	-0.4379	-0.4297	-0.4233	-0.4031	-0.3795	-0.2848	-0.2522	-0.0109
λ_2		-0.4379	-0.4461	-0.4463	-0.4203	-0.4127	-0.4068	-0.3880	-0.3656	-0.2750	-0.2437	-0.0088
λ_3		0.2577	0.2714	0.3053	0.3309	0.3338	0.3356	0.3384	0.3389	0.32142	0.3111	0.0557
$\nabla^2\rho(r)$		-0.6438	-0.6449	-0.6084	-0.5274	-0.5085	-0.4945	-0.4527	-0.4062	-0.2385	-0.1849	0.0360

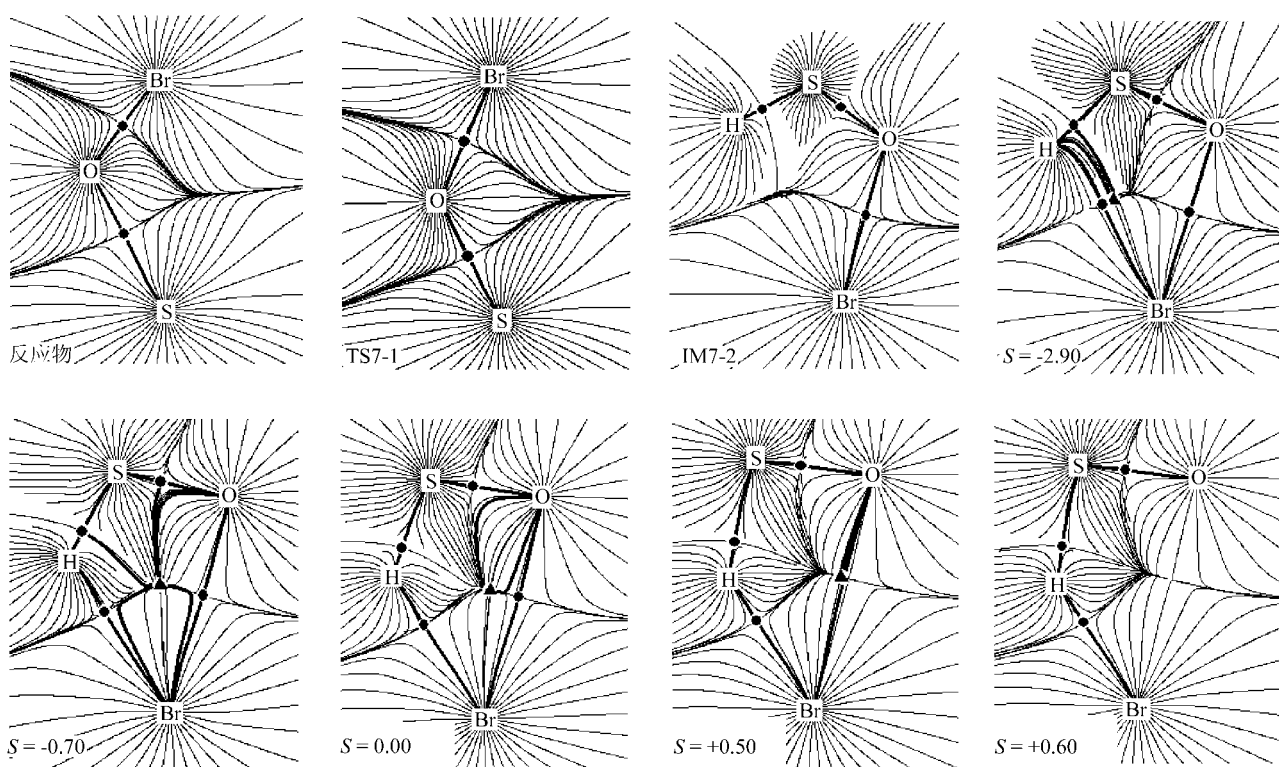


图4 反应通道(7)中主要关键点的电子密度梯度径

● 代表键鞍点

Figure 4 Gradient path of the electronic density for the main points on the reaction path (7)

● denotes bond critical points

由表3可以看出,在反应物 \rightarrow TS7-1 \rightarrow IM7-2反应过程中, S(2)—O(7)键 BCP 处的 $\rho(r_c)$ 逐渐增大,同时 O(7)—Br(8)键的 $\rho(r_c)$ 呈现出逐渐减小的趋势,说明在反应过程中 S(2)—O(7)键逐渐增强, O(7)—Br(8)键逐渐减弱。在 IM7-2 \rightarrow TS7-2 \rightarrow P5 反应过程中, S(2)—O(7)键的 $\rho(r_c)$ 没有明显的变化; S(2)—H(3)键的 $\rho(r_c)$ 从 0.2164 逐渐减小到 0.0122,说明 S(2)—H(3)键的逐渐减弱; O(7)—Br(8)键的 $\rho(r_c)$ 逐渐减小,并且在过渡态 TS7-2 后,到达 $S=+0.60$ 时消失,说明 O(7)—Br(8)键逐渐伸长,直至断裂;在 $S=-2.90$ 时, H(3)—Br(8)键开始形成,同

时出现 RCP, RCP 的出现标志着四元环的形成,此时 H(3)—Br(8)键 BCP 处和 RCP 处的 $\rho(r_c)$ 值相同,随着反应的进行, H(3)—Br(8)键 BCP 处的 $\rho(r_c)$ 逐渐增大,说明键的强度增强. RCP 处的 $\rho(r_c)$ 先增大,在 $S=-0.70$ 点后 RCP 处的 $\rho(r_c)$ 逐渐减小,在 $S=+0.50$ 时,即将消失的 O(7)—Br(8)键 BCP 处的 $\rho(r_c)$ 值和即将消失的 RCP 的 $\rho(r_c)$ 值相同,在这一点之后, O(7)—Br(8)键断裂, RCP 处的 $\rho(r_c)$ 消失。

在反应物 \rightarrow TS7-1 \rightarrow IM7-2 过程中, H(3)—O(7)键 BCP 处的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值逐渐增大,且始终保持正值,说明其

化学键的离子性逐渐增强, 在 IM7-2→TS7-2→P5 过程中, H(3)—O(7)键的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值逐渐变大, 始终保持正值, 说明其化学键的离子性逐渐增强, S(2)—H(3)键的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 值由-0.6438 逐渐增加到 0.0360, 化学键逐渐由共价键逐渐变为离子性, O(7)—Br(8)键的 $\nabla^2\rho(r_c)$ 由 0.0483 先增大到 0.0652, 然后再减小到-0.3747, 说明化学键由离子性逐渐变为共价性.

在 IM7-2→TS7-2→P5 过程中出现四元环过渡结构. 环状结构存在的区域为 $S=-2.90 \rightarrow S=+0.50$, 我们称此区域为此反应过程的“结构过渡区”. 从表 2 可以看到, 从 $S=-2.90 \rightarrow -0.50$ 区间内, RCP 的 Hessian 矩阵本征值 λ_2 逐渐增大, 在 $S=-0.50$ 处达到极大, 随后又逐渐减小, 这与我们原来的结论^[10-12]一致. 所以 $S=-0.50$ 这一点定义为该反应的“结构过渡态”. 值得注意的是反应过程中 S(2), H(3), O(7), Br(8) 四个原子并没有在一个平面上(S 原子偏离 $H_3O_7Br_8$ 平面最大角度为 20.1°), 所以把我们原来的“环状结构过渡态”的定义从一个平面拓展到接近平面的情况: 对于一个平面或者接近于平面的环状结构过渡区中, 我们定义对应于具有最大 λ_2 本征值的这一点为“环状结构过渡态”.

3 结论

(1) 找到了 CH_3SH 与 BrO 反应的 7 个反应通道. 研究表明, 通道(1), (2)极易发生, 通道(3), (4), (7)较易发生. 主要生成产物为 $CH_3S+HOBr$ 和 $CH_3SO+HBr$. 与实验上探测到 $HBrO$, CH_3S 和 CH_3SO 存在的结论一致.

(2) CH_3SO 的生成使得 C—S 键的键长由 1.3487 \AA 增大为 1.5290 \AA , C—S 键的伸长有利于 C—S 的断裂, 此反应通道对酸雨形成的研究有着重要的意义.

(3) 通过电子密度拓扑分析表明, 通道(7)中存在接近平面的四元环状过渡态, 拓展了环状结构过渡态定义的适用范围.

References

- 1 Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 483.
- 2 Urbanski, S. P.; Wine, R. H.; Alfassi, Z. B. *Scattered Radicals*, Wiley, Chichester, **1999**, p. 97.
- 3 Maguin, F.; Mellouk, A.; Laverdet, G.; Poulet, G.; Bras, L. *J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 237.
- 4 Alfonso, A.; Yolanda, D. M.; Rodríguez, D.; Salgado, S.; Martínez, E. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *17*, 471.
- 5 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, 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.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, 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 98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- 6 Biegler-König, F. J.; Derdau, R.; Bayles, D.; Bader, R. F. W. *AIM2000*, Version 1, University of Applied Science, Bielefeld, Germany, **2000**.
- 7 Zheng, S. J.; Cai, X. H.; Meng, L. P. *QCPE-661. QCPE Bull.* **1995**, *15*(2), 25.
- 8 Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- 9 Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- 10 Zheng, S.-J.; Meng, L.-P.; Cai, X.-H.; Xu, Z.-F.; Fu, X.-Y. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1167.
- 11 Zeng, Y.-L.; Zheng, S.-J.; Meng, L.-P. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 56 (in Chinese).
(曾艳丽, 郑世钧, 孟令鹏, 化学学报, **2001**, *59*, 56.)
- 12 Zeng, Y.-L.; Zheng, S.-J.; Meng, L.-P. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *62*, 1101 (in Chinese).
(曾艳丽, 郑世钧, 孟令鹏, 化学学报, **2003**, *62*, 1101.)

(A0608227 PAN, B. F.; FAN, Y. Y.)