

• 研究论文 •

Cl 原子与 CH₂SH 自由基反应机理及电子密度拓扑研究

孙翠红^{a,b} 曾艳丽^{a,c} 孟令鹏^a 郑世钧^{*,a}

(^a 河北师范大学计算量子化学研究所 石家庄 050091)

(^b 石家庄学院化学系 石家庄 050000)

(^c 中国科学院研究生院化学系 北京 100039)

摘要 采用 MP2(Full)/6-311G(d,p)和 B3LYP/6-311G(d,p)找到了反应 Cl+CH₂SH→HCl+CH₂S 的两个可能的反应通道,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. 对反应进程中若干关键点进行了电子密度拓扑分析,讨论了反应进程中键的断裂、生成和化学键的变化规律,找到了该反应的结构过渡区(结构过渡态)和能量过渡态,发现了反应热与结构过渡区之间的关系.

关键词 自由基反应; 能量过渡态; 结构过渡态; 结构过渡区; 电子密度拓扑分析

Reaction Mechanisms and Topological Studies of Electron Density on the Reaction of CH₂SH Radical and Cl Atom

SUN, Cui-Hong^a ZENG, Yan-Li^{a,b} MENG, Ling-Peng^a ZHENG, Shi-Jun^{*,a}

(^a Institute of Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091)

(^b Department of Chemistry, College of Shijiazhuang, Shijiazhuang 050000)

(^c Department of Chemistry, Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Two possible reaction channels for the reaction of CH₂SH+Cl have been studied at the MP2(Full)/6-311G(d,p) and B3LYP/6-311G(d,p) levels. Geometries of the reactants, intermediates, transition states and products were optimized and IRC calculations were carried out. The computed results show that the reaction proceeds through the addition of a Cl atom to CH₂SH by either Cl—C or Cl—S combination to form initial intermediates. The cleavage and formation of the chemical bonds in the reaction pathways have been discussed by the topological analysis of electronic density. The “energy transition state” and the “structure transition state” in both channels of the studied reaction have been found. The calculated results suggest the relationship between the reaction enthalpy and the “structure transition region”.

Keywords radical reaction; energy transition state; structure transition state; structure transition region; topological analysis of electronic density

在 Shoemaker-Levy9(SL9)彗星同木星 Jupiter 相碰撞的过程中,探测到大气中 HCS, CS, CS₂, COS, S₂ 等诸多产物,但其来源和形成机制尚处于探索中^[1,2]. HCS 自由基作为星际物种 CS 的前驱体, Anaconda^[3]首次在实验上观测到气相 HCS 自由基,以后 Kaiser^[4]在 C 和 H₂S 的

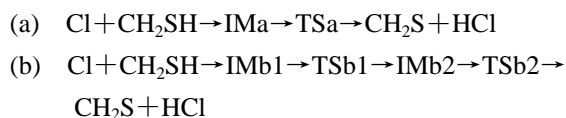
交叉分子束反应中也探测到 HCS 的生成. 自由基 CH₂SH 是自由基 HCS 的重要前驱体, F 原子与瞬间自由基 CH₂SH 反应的理论研究已有文献报道^[5]: F 原子分别进攻 CH₂SH 中的 C 原子和 S 原子形成两个初始中间体,从而形成不同的反应通道. 关于 Cl 原子与瞬间自由基

* E-mail: sjzheng@mail.hebtu.edu.cn; Tel: 0311-6263381.

Received February 9, 2004; revised July 21, 2004; accepted October 29, 2004.

河北省自然科学基金(No. B2004000147)资助项目.

CH₂SH 反应的理论研究尚未见文献报道. 本文对 Cl 原子与瞬间自由基 CH₂SH 的反应进行了理论研究, Cl 原子分别进攻 CH₂SH 中的 C 原子和 S 原子形成两个不同的反应通道:



经反复寻找没有发现 Cl 原子直接进攻与 C 或 S 相连的 H 原子的反应通道. 通过 IRC(内禀反应坐标)^[6]计算确认了过渡态在中间体和产物之间的连接关系. 为了更深入地讨论反应的微观过程, 对反应中各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规律, 以期对该反应有更深入的了解.

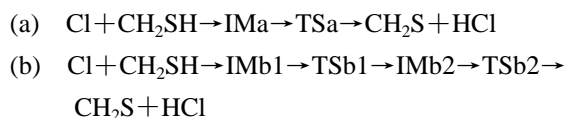
1 计算方法

用 B3LYP/6-311G(d,p)和 MP2(Full)/6-311G(d,p)优化了反应过程中各反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型, 利用 IRC 方法进行反应途径追踪, 并在 QCISD(T)/6-311++G(2df,p)水平上进行了单点能量校正. 上述计算均采用 Gaussian 98 程序完成. 电子密度拓扑分析采用自行研制的电子密度拓扑分析程序 GTA-91^[7].

2 结果和讨论

2.1 稳定构型及反应途径

反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型见图 1. 对优化得到的过渡态进行振动分析, 结果表明每个过渡态都只有一个虚频, MP2(Full)/6-311G(d,p)所得的结果如下: TSa (-792 cm^{-1}), TSb1 (-1379 cm^{-1}), TSb2 (-2408 cm^{-1}). IRC 计算结果表明, 对反应途径(a), 过渡态 TSa 与 IMa 和产物相连, 反应途径(b)中, TSb1 与 IMb1 和 IMb2 相连, TSb2 与 IMb2 和产物相连, 即:



反应通道(a)中, Cl 原子进攻 C 原子形成中间体 IMa, 反应经过过渡态 TSa 之后, Cl 原子夺取 S 原子上的 H(4)原子形成产物 CH₂S 和 HCl. 通道(b)中, Cl 原子进攻 S 原子形成中间体 IMb1, S 原子上的 H(4)原子向 C 原子迁移, C—S 键旋转, 最终 Cl 原子夺取 C 原子上的 H(6)原子形成产物 CH₂S 和 HCl.

采用 QCISD(T)/6-311++G(2df,p)计算了各驻点的相对能量, 见图 2, 该反应的反应热为 -245.58 kJ/mol .

Cl 原子与 CH₂SH 有两个反应通道, 通道(a)中, IMa→TSa→Products 的过程要克服 208.83 kJ/mol 的能垒. 通道(b)中, IMb1→TSb1→IMb2 的过程要克服 112.16 kJ/mol 的能垒, IMb2→TSb2→Products 的过程要克服 262.13 kJ/mol 的能垒. 反应通道(b)的第二步反应的能垒(262.13 kJ/mol)比通道(a)的能垒(208.83 kJ/mol)高, 而且反应通道(a)只需经历一步反应就可以到达产物, 而通道(b)要经过两步反应才可以到达产物, 所以把反应所需克服的能垒和反应所需要经过的步骤两方面综合起来考虑, 通道(a)为该反应的主要通道.

2.2 反应途径的电子密度拓扑分析

根据 Bader 等^[8]提出的电子密度拓扑分析理论, 电荷密度 $\rho(r)$ 和 Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r)$ 是决定分子性质的重要物理量. Laplacian 量 $\nabla^2\rho(r)$ 是电荷密度的二阶导数, $\nabla^2\rho(r) < 0$ 表示该处电荷密集, $\nabla^2\rho(r) > 0$ 表示该处电荷疏松. 并且有 $\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, 此处 λ_i 为关键点处电荷密度的二阶倒数矩阵(即 Hessian 矩阵)的本征值. 如果 Hessian 矩阵的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的键径存在. 如果 Hessian 矩阵的三个本征值为一负两正, 记作(3, +1)关键点, 称为环鞍点(RCP), 表明有环结构存在^[9,10]. 在旧的键断裂和新的键生成过程中会出现“结构过渡区”, 有以下两种情况: 第一种情况, 在 IRC 途径上出现一条由键鞍点连接到一个原子核的梯度径的结构时, “结构过渡区”为 IRC 途径上的一点, 该点称为“第一类结构过渡态”. 第二种情况, 在 IRC 途径上出现一个由原子间的键径形成的环形结构, 在 IRC 途径上该环形结构出现到消失的区域称为“结构过渡区”, 在该区域内, 环形结构的环鞍点 Laplacian 量极值点处称为“第二类结构过渡态”. 为了便于讨论, 我们将传统意义上的过渡态, 即 IRC 途径上的能量极大值处称为“能量过渡态(ETS)”^[11].

对反应通道(a)中各关键点进行电子密度拓扑分析, 绘制了电子密度梯度径图, 如图 3 所示. 反应通道(a)中, Cl(3)原子进攻 C 原子形成中间体 IMa, 在反应进程 $S = -1.1$ 时 Cl(3)—H(4)键形成, 同时形成四元环结构, 然后 C(1)—Cl(3)键径逐渐滑向 H(5), 在反应经历过渡态 TSa 之后, 到达 $S = +0.1$ 时, Cl(3)原子与 H(5)原子成键, 形成一个五元环结构. 随后 C(1)—Cl(3)键断裂, S(2)—H(4)键逐渐拉长, 同时 Cl(3)—H(4)键逐渐缩短, 最终形成产物 HCl 和 CH₂S. $S = -1.1 \rightarrow S = +6.1$ 的过程为在 IRC 途径上出现的由原子间的键径形成的环形结构, 是 IRC 途径上环形结构从出现到消失的区域, 称为反应通道(a)的“结构过渡区”.

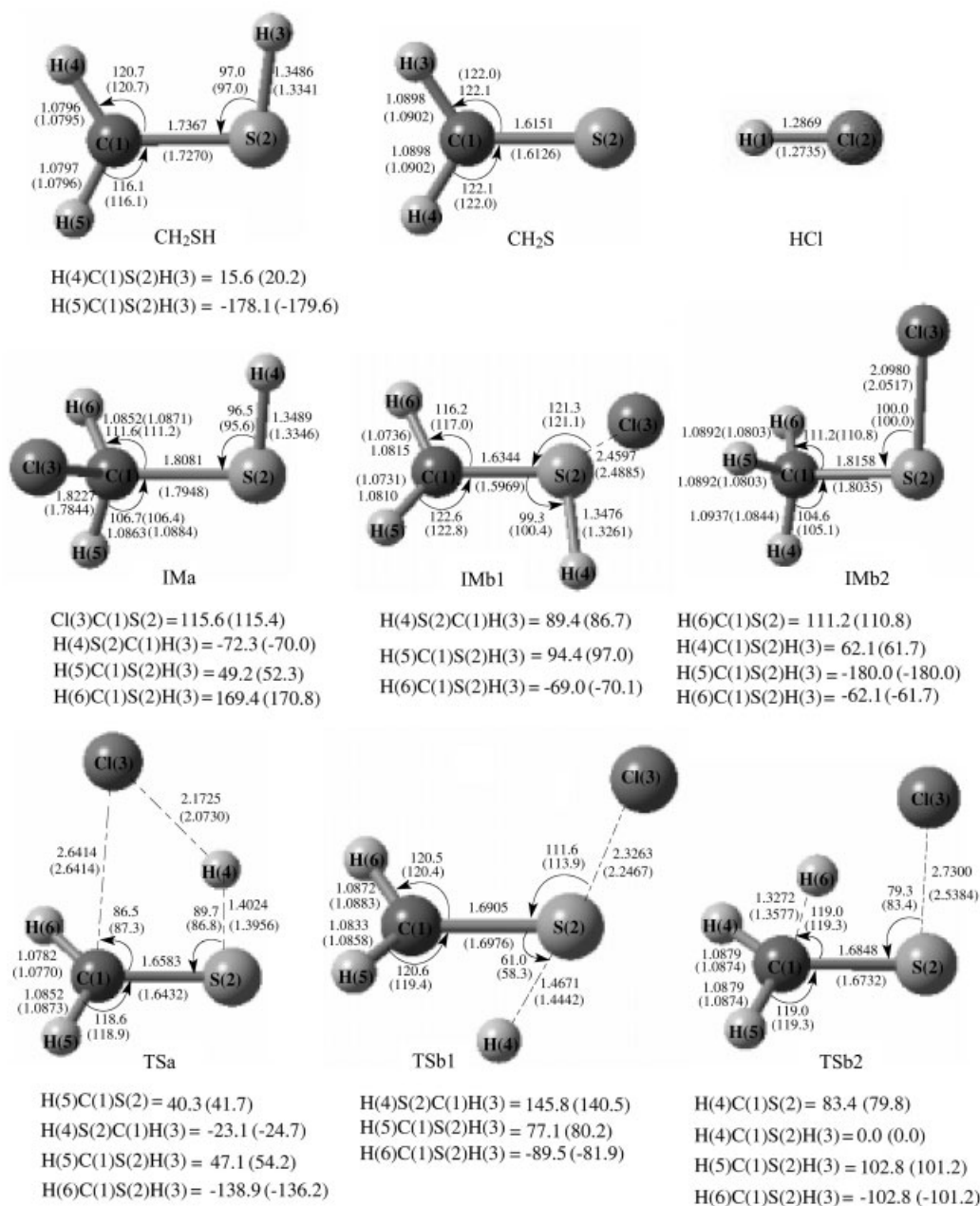


图 1 反应(a), (b)中反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型

键长: 10^{-1} nm; 键角, 二面角: ($^{\circ}$)

Figure 1 Geometry of the reactants, the intermediates, the transition states and the products in the reactions

Geometry parameter: B3LYP/6-311G(d,p), MP2(Full)/6-311G(d,p) (in bracket)

图 4 和图 5 对反应通道(b)进行了描述. 图 4 中, Cl 原子进攻 S 原子形成中间体 IMb1, H(4)原子由 S 原子向 C 原子迁移, 形成过渡态 TSb1, 在 $S = +0.4$ 时 C(1)—H(4)键开始出现, 形成三元环状过渡结构, 之后 S(2)—H(4)键断裂, 到达 IMb2. 图 5 中, H(6)原子和 Cl(3)原子逐渐靠近, 在 $S = -2.5$ 时 H(6)—Cl(3)键开始形成, 此时出现四元环结构, 环鞍点和新键 H(6)—Cl(3)键的键鞍点几乎重合在一起, 随着 C(1)—H(6)键和 S(2)—Cl(3)键的拉长和 H(6)—Cl(3)键的缩短, 环鞍点逐渐向 S(2)—Cl(3)键靠近, 在 $S = +1.1$ 时, 环鞍点几乎和 S(2)—Cl(3)

键的键鞍点重合, 该点之后 S(2)—Cl(3)键断裂, C(1)—H(6)键逐渐拉长直至断裂形成产物 HCl 和 CH₂S.

对反应途径(b)中的各点进行电子密度拓扑分析, 结果分别列于表 1 和表 2. 按照 Bader 等^[8]的观点, 键鞍点处的电子密度 $\rho(r)$ 是化学键强弱的量度. 从表 1 所列数据的可以看出, 在 IMb1 \rightarrow TSb1 \rightarrow IMb2 的过程中, S(2)—H(4)键键鞍点处的电荷密度逐渐减小, 在 $S = +0.4$ 之后消失. 同时在 $S = +0.4$ 时, C(1)—H(4)键开始形成, 其键鞍点处的电荷密度逐渐增大. 表明这是一个 H 原子由 S 原子向 C 原子迁移的过程. $S = +0.4$ 时的三

元环结构为 S(2)—H(4)键断裂和 C(1)—H(4)键生成的 Δ 型过渡结构, IMb1 \rightarrow TSb1 \rightarrow IMb2 的“结构过渡区”体现为 IRC 途径上的一点, 属于“第二类结构过渡态”. IMb1 \rightarrow TSb1 \rightarrow IMb2 是显著的放热过程(-158.72 kJ/mol), 其结构过渡区范围很小($S=+0.4$ 附近), 体现为一点 $S=+0.4$, 称为结构过渡态(STS), 且该点出现在能量过渡态之后. 这与我们以前的结论“对于放热基元反应的结构过渡态均出现在能量过渡态之后”一致^[11].

表 2 中, 由 IMb2 \rightarrow TSb2 \rightarrow Product 的过程中 S(2)—Cl(3)键键鞍点处的电荷密度逐渐减弱, 键的强度减弱, 在 $S=+0.1$ 处消失. C(1)—H(6)键键鞍点处的电荷密度减小, 直至消失, 即 C(1)—H(6)键逐渐伸长, 直至断裂.

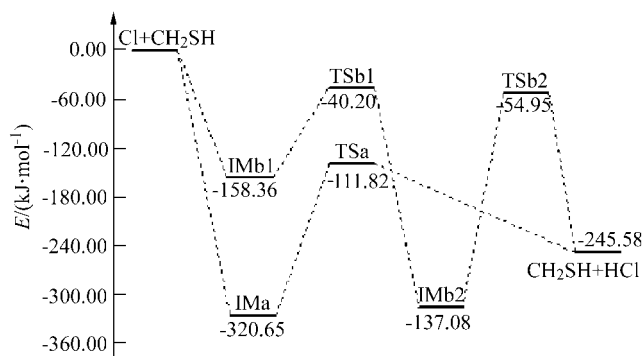


图 2 反应途径中各驻点的相对能量示意图[QCISD(T)]
Figure 2 Relative energies of the stationary points on the IRC pathways [QCISD(T)]

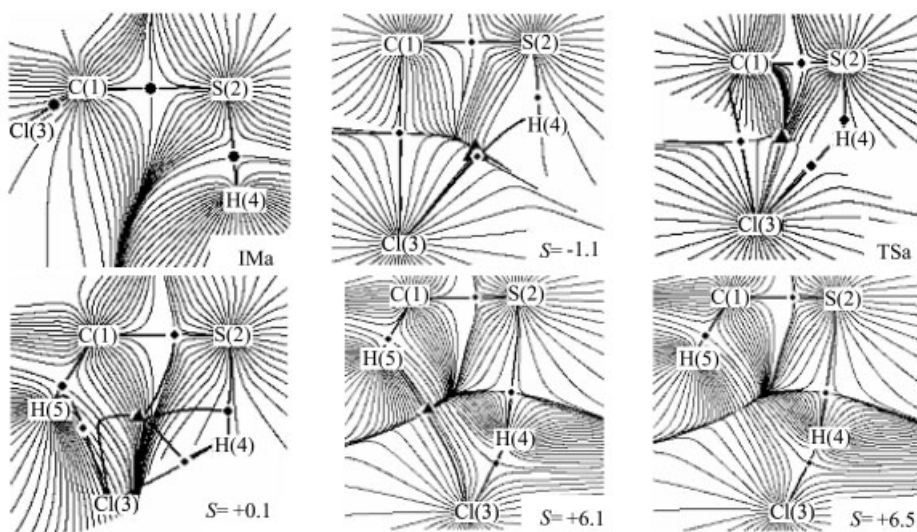


图 3 反应途径(a)中各种构型关键点的电子密度梯度径图
Figure 3 Gradient path of electronic density on reaction pathway (a)
(●) critical points; (▲) ring critical points

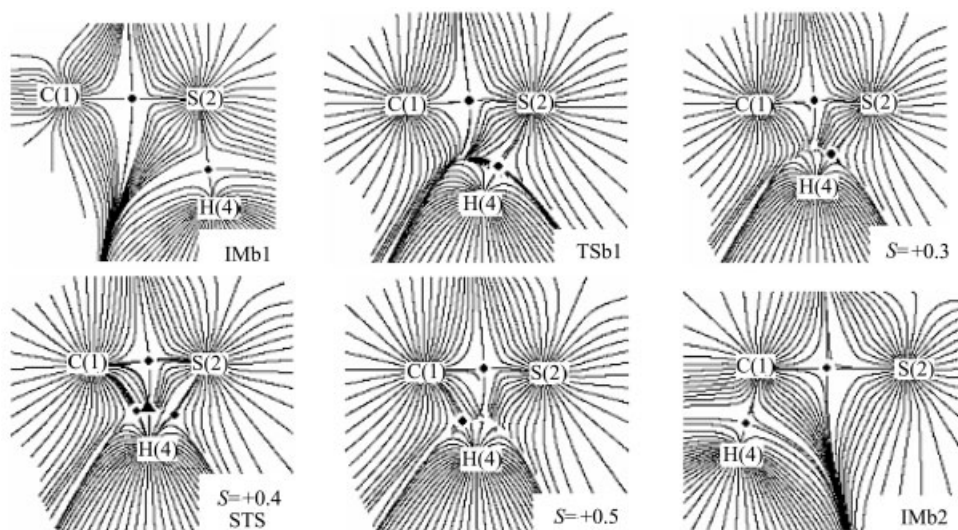


图 4 反应途径(b)中(IMb1 \rightarrow TSb1 \rightarrow IMb2)各种构型关键点的电子密度梯度径图
Figure 4 Gradient path of electronic density on reaction pathway (b)
(●) critical points; (▲) ring critical points

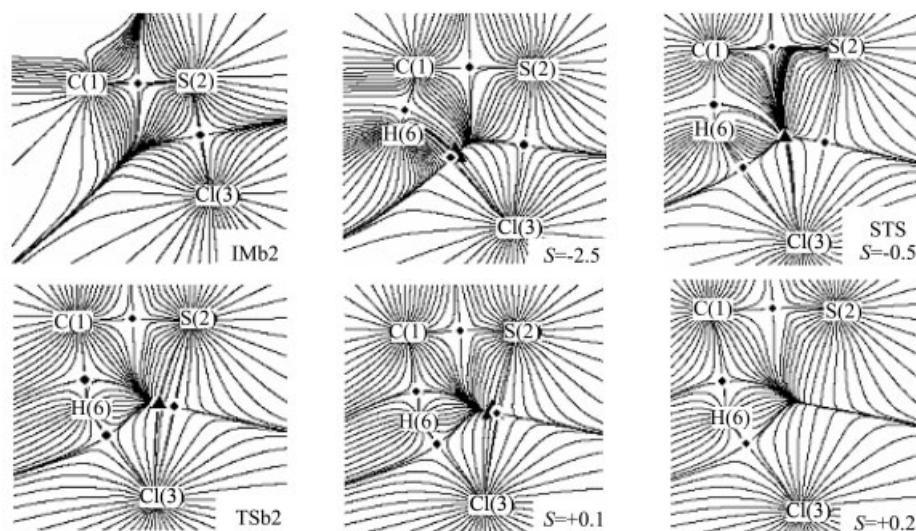


图 5 反应途径(b)中(IMb₂→TSb₂→Products)各种构型关键点的电子密度梯度径图

Figure 5 Gradient path of electronic density on reaction pathway (b)

(●) critical points; (▲) ring critical points

表 1 反应途径(b)中(IMb₁→TSb₁→IMb₂)各种构型关键点的电荷密度 $\rho(r_c)$

Table 1 Electron density at the critical points on IRC in reaction (b)

S	ρ [C(1)—S(2)]	ρ [S(2)—Cl(3)]	ρ [S(2)—H(4)]	ρ [C(1)—H(4)]	ρ (ring critical point)
IMb ₁	0.2463	0.0610	0.2254		
-3.0	0.2478	0.0661	0.2214		
-2.0	0.2433	0.0695	0.2160		
-1.0	0.2311	0.0736	0.2013		
-0.5	0.2256	0.0755	0.1841		
0.0 (TSb ₁)	0.2207	0.0778	0.1566		
+0.4	0.2177	0.0795	0.1341	0.1315	0.1304
+0.5	0.2170	0.0799		0.1388	
+1.0	0.2146	0.0819		0.1875	
+2.0	0.2054	0.0878		0.2578	
+3.0	0.1818	0.1008		0.2696	
IMb ₂	0.1795	0.1242		0.2734	

S —Reaction proceed; ρ —Electron density.

在 $S = -2.5$ 时, Cl(3)—H(6)键开始形成, 其键鞍点处的电荷密度逐渐增大, Cl(3)—H(6)键的强度增强. $S = -2.5 \rightarrow S = +0.1$ 的过程为在 IRC 途径上出现的由原子间的键径形成的环形结构, 是 IRC 途径上环形结构从出现到消失的区域, 称为反应过程 IMb₂→TSb₂→Product 的“结构过渡区”. IMb₂→TSb₂→Product 是不太显著吸热反应(+71.50 kJ/mol), 由此可见, 对吸热程度比较小的反应, 结构过渡区跨越的范围很大($S = -2.5 \rightarrow S = +0.1$). 对该结构过渡区内的环鞍点处的 Hessian 矩阵本征值进行分析, 结果列于表 3. 环鞍点处的 Hessian 矩阵本征值 λ_2 呈现出从极小到极大再到极小的变化趋势, 极大值出现在能量过渡态(TSb₂)之前 $S = -0.5$ 处, 称 λ_2 的

极大值为反应过程 IMb₂→TSb₂→Products 的“结构过渡态”(STS), 属于“第二类结构过渡态”.

通过对反应通道(b)的电子密度拓扑分析, 得到以下结论:IMb₁→TSb₁→IMb₂ 的过程放热较多(-158.72 kJ/mol), 其结构过渡区只出现在能量过渡态之前 $S = +0.4$ 附近很小的区域, 结构过渡区只体现为一点, 称该点($S = +0.4$)为“结构过渡态”. IMb₂→TSb₂→Products 的过程吸热较少(+71.50 kJ/mol), 结构过渡区跨越的范围很大($S = -2.5 \rightarrow S = +0.1$), 包含了它的结构过渡态($S = -0.5$). 即对于吸热或放热较多的反应, 其结构过渡区范围很小;对于吸热或放热较少的反应, 结构过渡区范围较大.

表2 反应途径(b)中(IMb2→TSb2→Products)各种构型关键点的电荷密度 $\rho(r_c)$

Table 2 Electron density at the critical points on IRC in reaction (b)

S	ρ [C(1)—S(2)]	ρ [S(2)—Cl(3)]	ρ [C(1)—H(6)]	ρ [Cl(3)—H(6)]	ρ (Ring critical point)
IMb2	0.1795	0.1242	0.2791		
-3.0	0.1783	0.0540	0.2813		
-2.6	0.1806	0.0494	0.2820		
-2.5	0.1812	0.0483	0.2815	0.0189	0.0189
-2.0	0.1862	0.0434	0.2819	0.0210	0.0202
-1.0	0.2056	0.0369	0.2787	0.0319	0.0243
-0.5	0.2167	0.0346	0.2458	0.0469	0.0281
-0.3	0.2202	0.0334	0.2124	0.0590	0.0297
-0.2	0.2215	0.0326	0.1917	0.0672	0.0302
0.0 (TSb2)	0.2235	0.0310	0.1500	0.0890	0.0305
+0.1	0.2242	0.0303	0.1306	0.1028	0.0303
+0.5	0.2264		0.0781	0.1674	
+1.0	0.2324		0.0459	0.2419	
+1.5	0.2380		0.0326	0.2498	
+2.0	0.2403		0.0238	0.2486	

S —Reaction proceed; ρ —Electron density.

表3 结构过渡区($S=-2.5 \rightarrow S=+0.1$)内环鞍点处的 Hessian 矩阵本征值

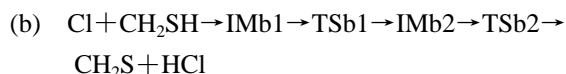
Table 3 Eigenvalues of the Hessian matrix of the ring point in the structure transition region

S	ρ	λ_1	λ_2	λ_3
-2.5	0.0189	-0.0174	0.0000	0.1015
-2.0	0.0202	-0.0181	0.0132	0.0978
-1.5	0.0218	-0.0195	0.0218	0.0958
-1.0	0.0243	-0.0220	0.0316	0.0934
-0.6	0.0273	-0.0249	0.0396	0.0910
-0.5	0.0281	-0.0256	0.0401	0.0917
-0.4	0.0290	-0.0262	0.0390	0.0939
-0.3	0.0297	-0.0265	0.0360	0.0980
-0.2	0.0302	-0.0264	0.0311	0.1041
-0.1	0.0304	-0.0260	0.0248	0.1115
0.0	0.0305	-0.0253	0.0168	0.1201
+0.1	0.0303	-0.0240	0.0000	0.1291

S —Reaction proceed; λ_i —Eigenvalue of the Hessian matrix.

3 结论

(1) 找到了反应 $\text{Cl} + \text{CH}_2\text{SH} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{S}$ 的两个反应通道:



(2) 对于比较显著的吸热或放热反应, 其结构过渡区范围很小; 对于吸热或放热不太显著的反应, 结构过渡区范围较大。

(3) 对于放热过程($\text{IMb1} \rightarrow \text{TSb1} \rightarrow \text{IMb2}$), 结构过渡

态($S=+0.4$)出现在能量过渡态之后, 进一步证实了本研究以前的结论^[11]。

References

- Eberhard, P.; Meier, R.; Krankowsky, D.; Hodges, R. R. *Astron. Astrophys.* **1994**, 288, 315.
- Noll, K. S.; Weaver, H. A.; Feldman, P. D. *The Collision of Comet Shoemaker-Levy 9 and Jupiter*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- Anacona, J. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 1507.
- Kaiser, R. I.; Ochsenfeld, C.; Head Gorden, M.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2391.
- Hu, Z. F.; Feng, X.; Wang, Z. Y.; Zhou, S. K. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1760 (in Chinese).
(胡正发, 冯霞, 王振亚, 周士康, 化学学报, **2002**, 60, 1760.)
- Ishida, K.; Morokuma, K.; Komomicki, A. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2153.
- Zheng, S. J.; Cai, X. H.; Meng, L. P. *Quant. Chem. Prog. Exchange Bull.* **1995**, 15, 25.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, U. K., **1990**.
- Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 893.
- Zeng, Y. L.; Zheng, S. J.; Meng, L. P. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1564 (in Chinese).
(曾艳丽, 郑世钧, 孟令鹏, 化学学报, **2002**, 60, 1564.)
- Zheng, S. J.; Meng, L. P.; Cai, X. H.; Xu, Z. F.; Fu, X. Y. *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 1167.