

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## CH<sub>3</sub>SH 与 CN· 自由基的反应机理及电子密度拓扑分析

许保恩<sup>1,2</sup> 李晓艳<sup>1</sup> 曾艳丽<sup>1</sup> 孟令鹏<sup>1,\*</sup> 张萍<sup>2</sup> 刘占荣<sup>2</sup><sup>1</sup>河北师范大学计算量子化学研究所, 石家庄 050016; <sup>2</sup>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 CH<sub>3</sub>SH 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

中图分类号: O641

## Reaction Mechanisms and Topological Studies of Electronic Density on the Reaction of CH<sub>3</sub>SH with CN· Radical

XU Bao-En<sup>1,2</sup> LI Xiao-Yan<sup>1</sup> ZENG Yan-Li<sup>1</sup> MENG Ling-Peng<sup>1,\*</sup>ZHANG Ping<sup>2</sup> LIU Zhan-Rong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Quantum Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China; <sup>2</sup>College of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, P. R. China

**Abstract:** The reaction mechanism of CH<sub>3</sub>SH with radical CN· was investigated by using B3LYP method with 6-311++G(*d,p*) basis set, and three reaction channels were found. The geometries of the reactants, intermediates, transition states, and products were optimized. Stationary points of the reaction channels were confirmed by the intrinsic reaction coordinate (IRC) tracing. The energies of the species were corrected at CCSD/6-311++G(*d,p*) level. The calculated results successfully explained the conclusions of Brian's experimental study. The cleavage and formation of the chemical bonds in the reaction process were discussed by the topological analysis of electronic density, and the transition state with six-member-ring structure (STS) was found.

**Key Words:** Reaction mechanism; Topological analysis of electronic density; Structure transition state

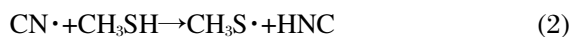
CH<sub>3</sub>SH 是大气中一种重要的有机硫化物, 约占大气中有机硫化物的 10%. 含硫化合物虽只占大气体积的百万分之一<sup>[1]</sup>, 却对大气环境和生物生存有着很重要的影响, 如酸雨的形成、能见度降低等. 含硫化合物的物理和化学性质研究受到科研工作者的广泛关注<sup>[2-5]</sup>, CH<sub>3</sub>SH 与单原子如 H、O、卤原子<sup>[6-12]</sup>, 以及·OH、卤氧等<sup>[13-17]</sup>双原子分子或自由基的反应机理

已有许多实验和理论研究报道. CN·自由基是重要的星际物种, 存在于大气层、彗星等中, CN·有介于 F 和 Cl 之间的较强的电负性, 所以有人称之为假卤素<sup>[17]</sup>. 对 CH<sub>3</sub>SH 与 CN·自由基的化学反应, Brian 等<sup>[17]</sup>在 100.0–880.0 Pa 条件下采用 TFR(transverse flow reaction)进行了研究, 提出 CH<sub>3</sub>SH 与 CN·自由基存在下述反应通道:

Received: January 29, 2008; Revised: April 14, 2008; Published on Web: May 14, 2008.

\*Corresponding author. Email: menglp@mail.hebtu.edu.cn; Tel: +86311-86268143.

国家自然科学基金(20573032)、河北省自然科学基金(B2006000137)和河北省教育厅(2007123)资助项目



上述 4 个反应通道的  $\Delta H^\ominus$  分别为  $(-157 \pm 7)$ 、 $(-95 \pm 10)$ 、 $(-129 \pm 11)$  和  $(-69 \pm 13)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{CN}\cdot$  自由基反应的理论研究尚未见报道. 本文采用量子化学计算方法, 研究了  $\text{CN}\cdot$  自由基与  $\text{CH}_3\text{SH}$  反应的微观机理, 计算得到的反应通道及各通道的反应热数据与 Brian 等<sup>[17]</sup> 实验结果相一致, 通过分析反应过程中化学键的变化情况, 对该反应体系的微观机理进行了理论描述.

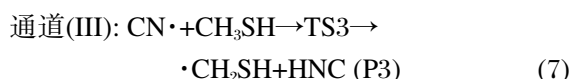
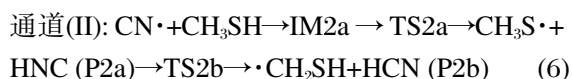
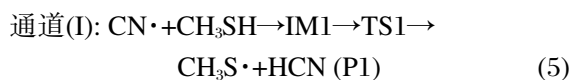
## 1 计算方法

采用 B3LYP/6-311++G(*d,p*) 计算方法, 对  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{CN}\cdot$  反应的反应物、中间体、过渡态及产物进行几何构型全优化. 通过振动频率分析, 确认了势能面上各驻点的性质, 找到了反应的过渡态. 在相同水平上计算了各驻点的频率、零点振动能、能量, 并对过渡态进行内禀反应坐标(IRC)跟踪计算, 验证了反应势能面上各过渡态与反应物、中间体和产物之间的连接关系. 为得到更可靠的相对能量, 在 B3LYP 优化的几何构型的基础上, 进一步用耦合簇方法 CCSD/6-311++G(*d,p*) 计算各驻点能量, 得到各反应通道的反应势垒及不同反应通道的反应热. 通过对该反应体系中部分进程进行电子密度拓扑分析, 讨论了反应过程中键的断裂、生成和化学键的变化规律. 上述计算均采用 Gaussian2003 程序包<sup>[18]</sup> 完成, 拓扑分析使用 AIM-2000<sup>[19]</sup> 程序和自行编写的电子密度拓扑分析程序 GTA-2000<sup>[20]</sup> 计算完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 稳定构型及反应通道

通过理论计算, 找到了  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{CN}\cdot$  反应的三个可能反应通道:



上述反应通道中各反应物、中间体、过渡态和产物的优化构型见图 1. 对优化的过渡态进行频率分析, 结

果表明每个过渡态有且只有一个虚频, 通过 IRC 跟踪, 确认了各过渡态与反应物、中间体和产物的连接关系.

在反应通道(I)中,  $\text{CN}\cdot$  自由基中的 C 先从侧面向  $\text{CH}_3\text{SH}$  的 S 原子靠近, 形成中间体 IM1. 继续靠近时,  $\text{CH}_3\text{SH}$  发生扭转, 巯基上的 S 远离, 而 H 则移近  $\text{CN}\cdot$  中的 C 原子. 到达过渡态 TS1 时, C(7)—S(5)键断裂, C(7)—H(6)键生成, 随着反应的不进行, C(7)—H(6)键逐步缩短, H(6)—S(5)键逐渐拉长直至断裂, 最后生成产物  $\text{CH}_3\text{S}\cdot$  和 HCN, 计算结果表明, 此反应是直接的氢抽提过程.

反应通道(II)分两步, 第一步是  $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a}$  ( $\text{CH}_3\text{S}\cdot + \text{HNC}$ ) 的过程.  $\text{CN}\cdot$  自由基中的 N 也是先从侧面向  $\text{CH}_3\text{SH}$  的 S 原子靠近, 形成中间体 IM2a.  $\text{CH}_3\text{SH}$  也发生扭转, 巯基上的 S 远离, 而 H 则移近  $\text{CN}\cdot$  中的 N 原子. 到达过渡态 TS2a 时, N(7)—S(5)键断裂, N(7)—H(6)键生成. 经过过渡态 TS2a, 此时 S(5)—H(6)键长为 0.1372 nm, N(7)—H(6)键长为 0.1823 nm, S(5)—H(6)键继续伸长直至断裂, N(7)—H(6)键生成, 形成产物 P2a, 即  $\text{CH}_3\text{S}\cdot$  和 HNC. 第二步是  $\text{P2a} \rightarrow \text{TS2b} \rightarrow \text{P2b}$  ( $\cdot\text{CH}_2\text{SH} + \text{HCN}$ ) 过程.  $\text{CH}_3\text{S}\cdot$  和 HNC 继续反应, HNC 中 H(6)先向 S(5)原子迁移, N(7)—H(6)键逐步伸长, S(5)与 H(6)间距逐渐缩短形成 S(5)—H(6)键,  $\angle \text{C}(8)\text{N}(7)\text{H}(6)$  变小, 同时 HNC 中 C(8)原子向  $\text{CH}_3\text{S}\cdot$  中的 H(2)靠近, 形成过渡态 TS2b. 之后, C(1)—H(2)键逐渐伸长至断裂, H(2)—C(8)键逐步缩短, 形成产物 P2b, 即  $\cdot\text{CH}_2\text{SH}$  和 HCN.

反应通道(III)中,  $\text{CN}\cdot$  自由基的 N 原子直接进攻  $\text{CH}_3\text{SH}$  甲基上 H(2)原子, C(1)—H(2)键长逐渐增加, 经过过渡态 TS3 后, H(2)—N(7)键逐渐缩短, C(1)—H(2)键逐步伸长直至断裂, 形成产物  $\cdot\text{CH}_2\text{SH}$  和 HNC.

Brian 等<sup>[17]</sup> 通过动力学实验提出了的四个反应通道, 其中(1)、(4)通道与理论计算所得(I)、(III)反应通道完全相同, (2)通道与(II)第一步  $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a}$  过程对应, (3)通道是(II)第二步  $\text{P2a} \rightarrow \text{TS2b} \rightarrow \text{P2b}$  的异构化过程. 所以, 本文理论计算结果与 Brian 等<sup>[17]</sup> 实验结果完全一致.

### 2.2 反应势垒

在 B3LYP/6-311++G(*d,p*) 优化构型基础上, 为得到更加可靠的相对能量, 在 CCSD/6-311++G(*d,p*) 水平进一步计算了各物种的能量, 得到了各通道的反应势垒及反应热, 见图 2.

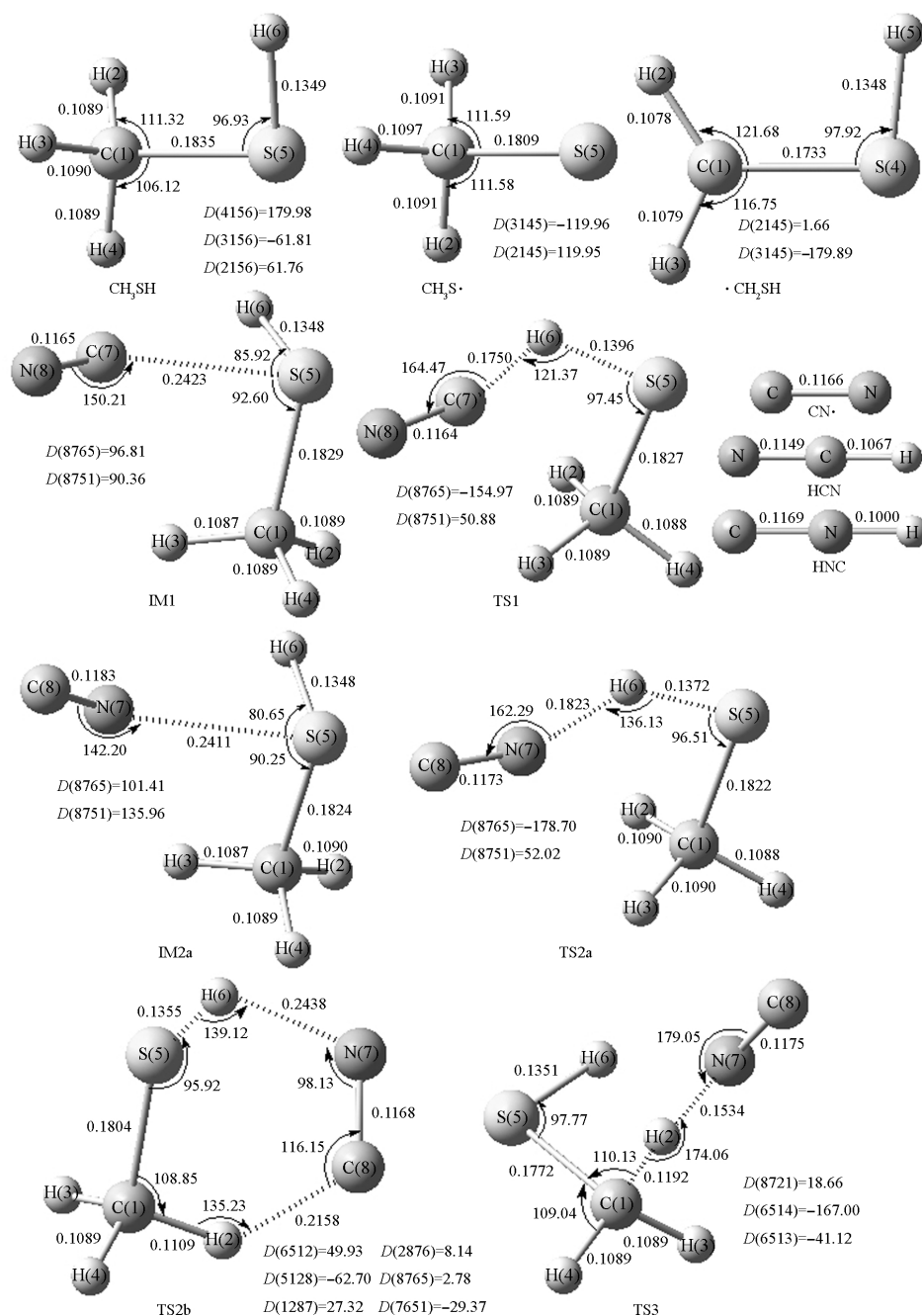


图 1 优化得到的反应物、中间体、过渡态及产物的几何构型

Fig.1 The optimized geometries of reactants, intermediates, transition states, and products

bond length in nm; bond angle and dihedral angle in (°); *D* is dihedral angle and the numbers in the following parentheses refer to atom labels shown in the figure.

由图 2 可看出, 反应通道(I)中, IM1→TS1→P1 过程的势垒为 43.54 kJ·mol<sup>-1</sup>, 相对于反应物, 该通道的反应热为 174.48 kJ·mol<sup>-1</sup>. 反应通道(II)中 IM2a→TS2a→P2a 过程的势垒为 56.07 kJ·mol<sup>-1</sup>, 而 P2a→TS2b→P2b 过程的势垒为 169.60 kJ·mol<sup>-1</sup>, 两步相对于反应物的反应热分别为 112.37 和 121.45 kJ·mol<sup>-1</sup>. 反应通道(III)中, 反应物→TS3→P3 的势垒为

49.37 kJ·mol<sup>-1</sup>, 反应热为 59.33 kJ·mol<sup>-1</sup>. 与文献相比, 计算得到的三个通道的反应热分别为 174.48、112.37(通道 II 第一步)、121.45(通道 II 第二步)和 59.33 kJ·mol<sup>-1</sup>, 与 Brian 等<sup>[17]</sup>实验值(-157±7)、(-95±10)、(-129±11)和(-69±13) kJ·mol<sup>-1</sup> 基本吻合.

由上述数据看出, 整个反应是放热反应. 综合分析各反应通道的反应势垒和反应热, 反应通道(I)需

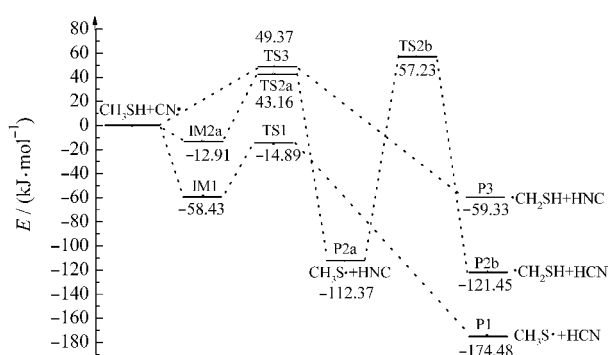


图2  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{CN}\cdot$  反应途径中各驻点的相对能量

Fig.2 Relative energies of the stationary points on the reaction pathways of  $\text{CH}_3\text{SH}$  and  $\text{CN}\cdot$  calculated at CCSD/6-311++G(d,p) level

克服的势垒最低( $43.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 而反应放热最多( $174.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 因此生成产物 P1 的通道(I)  $\text{CN}\cdot + \text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}\cdot + \text{HCN}$  是该反应体系的主要反应通道,  $\text{CH}_3\text{S}\cdot$  和  $\text{HCN}$  为主要反应产物. 通道(II)的第一步能垒较低且放热明显,  $\text{P2a}$  ( $\text{CH}_3\text{S}\cdot + \text{HNC}$ )也容易生成, 但由于通道(II)的第二步  $\text{P2a} \rightarrow \text{TS2b} \rightarrow \text{P2b}$  ( $\cdot\text{CH}_2\text{SH} + \text{HCN}$ )的反应势垒( $169.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )相对较高, 我们预计产物 P2b 在整个反应体系中所占的比例相对较小. 通道(III)的能垒虽较低, 但该通道放热少, 且产物 P3 的能量明显高于产物 P1 和 P2b 的能量, 因此产物 P3 也不是该反应的主要产物.

另外, 经反复寻找, 未发现  $\text{CN}\cdot$  自由基中的 C 或 N 进攻  $\text{CH}_3$  上的 C 生成  $\text{CH}_3\text{CN}$  或  $\text{CH}_3\text{NC}$  的反应通道, 在 Brian 等<sup>[17]</sup>实验中也未检测到  $\text{CH}_3\text{CN}$  或  $\text{CH}_3\text{NC}$  的生成, 我们的理论计算与实验结果相符.

### 2.3 反应途径的电子密度拓扑分析

为了更好地阐明  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{CN}\cdot$  自由基的反应过程, 根据 Bader<sup>[21,22]</sup>提出的电子密度拓扑分析理论, 本文对各反应通道进行电子密度拓扑分析, 研究了反应过程中化学键的变化规律. 在旧键断裂和新键生成的过程中会出现“结构过渡区”, 分以下两种情况: 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 途径上该环形结构由出现到消失的区域称为“结构过渡区”. 在该区域内, 从环的形成到消失, 环鞍点的 Hessian 矩阵的一个本征值(文中为  $\lambda_2$ )具有从小到极大再变

小的变化趋势, 定义该本征值极大值点对应的结构为“第二类结构过渡态”. 为便于讨论, 把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)”<sup>[23,24]</sup>.

在反应通道(I)和(III)中, 由于只涉及 S—H 键(或 C—H 键)的断裂和 C—H 键(或 N—H 键)的生成, 过程与反应通道(II)中第一步  $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a}$  类似, 且在反应通道(II)第二步中存在环状结构从出现到消失的过程, 在这类化学反应过程中, 化学键变化具有代表性, 因此本文以反应通道(II)  $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a} \rightarrow \text{TS2b} \rightarrow \text{P2b}$  过程为主进行电子密度拓扑分析.

#### 2.3.1 反应通道(II)中 $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a}$ 的电子密度拓扑分析

对反应通道(II)中  $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a}$  过程的各重要点进行电子密度拓扑分析, 表 1 为 IRC 反应途径中各重要点的拓扑性质, 图 3 是各重要点对应的分子图.

从表 1、图 3 可看出, 在  $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a}$  的过程中, N(7)原子先进攻  $\text{CH}_3\text{SH}$  的 S(5)原子形成中间体  $\text{IM2a}$ , 随反应进行, N(7)—S(5)键键鞍点处的电荷密度逐渐减小, N(7)—S(5)键键径沿着 S(5)—H(6)键向 H(6)滑移, 在  $S=-1.19$  时( $S$  表示反应坐标), N(7)原子核与 S(5)—H(6)键鞍点相连, 出现 T 型过渡结构(STS2a), 即第一类结构过渡态, 当  $S=-1.09$  时, 连接 N(7)原子与 S(5)—H(6)的键径滑至 H(6), N(7)—H(6)键形成. 当反应经历过渡态 ETS2a 后, S(5)—H(6)键长逐渐拉长, 同时 N(7)—H(6)键长逐渐缩短, 最终形成产物  $\text{CH}_3\text{S}\cdot$  和  $\text{HNC}$ .

按照 Bader 的观点, 键鞍点处的电子密度  $\rho$  是化学键强弱的量度. 从表 1 中数据可以看出, 在

表 1  $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a}$  过程中各关键点的电荷密度  $\rho^b$   
Table 1 Electron density at the critical points of  $\text{IM2a} \rightarrow \text{TS2a} \rightarrow \text{P2a}$

$S^a$	$\rho^b$		
	N(7)—S(5)	S(5)—H(6)	N(7)—H(6)
IM2a	0.0472	0.2204	
-1.98	0.0212	0.2200	
-1.29	0.0191	0.2199	
-1.19(STS2a)		0.2200	0.0193
-1.09		0.2198	0.0196
0.00(ETS2a)		0.2091	0.0411
0.70		0.1449	0.0955
1.50		0.0210	0.3155

<sup>a</sup> $S$ : reaction coordinate; <sup>b</sup> $\rho$ : electronic density(a.u.)

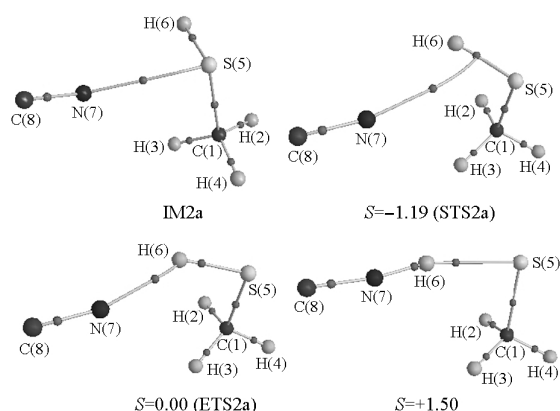


图3 反应通道(II)中IM2a→TS2a→P2a过程中几个重要点的分子图

Fig.3 Molecular graphs on IM2a→TS2a→P2a in reaction pathway (II)

(•) critical points

IM2a→TS2a→P2a的过程中, S(5)—H(6)键鞍点处的 $\rho$ 从0.2204逐渐减小到0.0210,表明S(5)—H(6)键越来越弱,键长逐渐伸长直至断裂.在 $S=-1.09$ 时, N(7)—H(6)键开始形成,随反应进行,其键鞍点处 $\rho$ 由0.0196逐渐增大至0.3155,表明N(7)—H(6)键逐渐增强,直至形成产物.

### 2.3.2 反应通道(III)中P2a→TS2b→P2b的电子密度拓扑分析

对P2a→TS2b→P2b中各关键点进行电子密度拓扑分析,结果列于表2,绘制了分子图,如图4所示. H(6)原子进攻S(5)原子, S(5)—H(6)键逐渐

缩短, N(7)—H(6)键逐渐伸长,  $\angle C(8)N(7)H(6)$ 变小, C(8)原子向H(2)靠拢,在反应进程 $S=-3.84$ 时, H(2)—N(7)键形成,出现五元环过渡结构,环鞍点几乎与H(2)—N(7)键鞍点重合,然后H(2)—N(7)键逐渐向C(8)滑移,  $S=-3.49$ 时,出现T型六元环状过渡结构(STS2b1),当 $S=-3.44$ 时, C(8)与H(2)成键,形成一个六元环结构,经历过渡态ETS2b之后,随C(8)—H(2)键的缩短和N(7)—H(6)键的继续伸长,环鞍点逐渐向N(7)—H(6)键靠近,当 $S=1.69$ 时,环鞍点与N(7)—H(6)键鞍点几乎重合,  $S=1.79$ 时, N(7)—H(6)键断裂,六元环消失,此后, C(1)—H(2)键逐渐拉长,同时C(8)—H(2)键逐渐缩短,最终形成产物·CH<sub>2</sub>SH与HCN.

由表2中数据可看出,在P2a→TS2b→P2b整个过程中, N(7)—H(6)键鞍点处电荷密度逐渐减小,说明N(7)—H(6)键越来越弱, S(5)—H(6)键鞍点处电荷密度逐渐增大,说明S(5)—H(6)键越来越强.在 $S=1.79$ 时, N(7)—H(6)键断裂.在 $S=-3.44$ 时, C(8)与H(2)成键且六元环结构出现后, C(8)—H(2)键鞍点处电荷密度逐渐增大,键长缩短,键的强度增强.而对C(1)—H(2)键,在ETS2b能量过渡态之前, C(1)—H(2)键鞍点处电荷密度变化不大,在经历能量过渡态后, C(1)—H(2)键鞍点处电荷密度逐渐变小,键的强度减弱,键长变长直到断开.

在P2a→TS2b→P2b过程中, C(1)—S(5)键与N(7)—C(8)键变化不明显,从以上数据分析, P2a→

表2 P2a→TS2b→P2b过程中各重要点的电荷密度 $\rho$   
Table 2 Electron density at the critical points of P2a→TS2b→P2b

S	$\rho$					
	N(7)—C(8)	N(7)—H(6)	S(5)—H(6)	C(8)—H(2)	C(1)—H(2)	ring critical points
P2a	0.4378	0.3155	0.021		0.2771	
-3.94	0.4394	0.0366	0.2072		0.2769	
-3.84	0.4392	0.0355	0.2081		0.2768	0.0063
-3.64	0.4357	0.0335	0.2095		0.2771	0.0064
-3.49(STS2b1)	0.4350	0.0321	0.2102	0.0068	0.2769	0.0065
-3.44	0.4349	0.0316	0.2105	0.0069	0.2769	0.0065
-3.24	0.4340	0.0298	0.2113	0.0072	0.2766	0.0066
-1.38	0.4401	0.0173	0.2149	0.0124	0.2706	0.0068
-0.83(STS2b2)	0.4389	0.0148	0.2155	0.0146	0.2686	0.0068
-0.77	0.4400	0.0146	0.2160	0.0149	0.2691	0.0068
0.00(ETS2b)	0.4403	0.0107	0.2163	0.0209	0.2629	0.0067
+1.50	0.4453	0.0060	0.2166	0.0455	0.2352	0.0059
+1.69	0.4465	0.0057	0.2166	0.0507	0.2295	0.0057
+1.79	0.4472		0.2167	0.0537	0.2260	
+2.89	0.4647		0.2163	0.1553	0.1073	
+4.88	0.4844		0.2159	0.2880	0.0180	
+9.02	0.4844		0.2162	0.2859	0.0048	

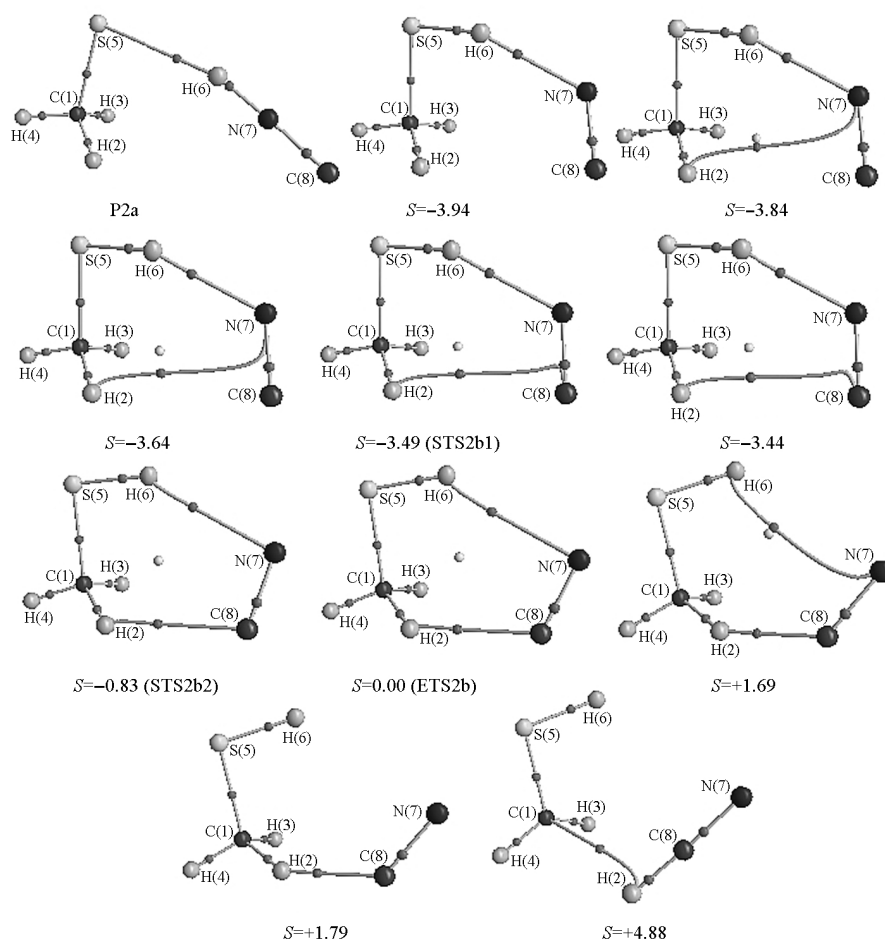


图4 反应通道(II)中 P2a→TS2b→P2b 过程各重要点的分子图  
 Fig.4 Molecular graphs on P2a→TS2b→P2b in reaction pathway (II)  
 (•) critical points

TS2b→P2b 过程是 N(7)—H(6)键与 C(1)—H(2)键的断裂, S(5)—H(6)键与 C(8)—H(2)键的形成过程。

表3 结构过渡区( $S=-3.84 \rightarrow +1.69$ )内环鞍点处的拓扑性质  
 Table 3 Topological properties of the ring critical point in the structure transition region ( $S=-3.84 \rightarrow +1.69$ )

S	$\rho$	Eigenvalues of Hessian matrix		
		$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
-3.84	0.0063	-0.0037	0.0007	0.0249
-3.64	0.0064	-0.0036	0.0022	0.0249
-3.49	0.0065	-0.0036	0.0030	0.0247
-3.44	0.0065	-0.0036	0.0033	0.0246
-0.90	0.0068	-0.0043	0.0115	0.0213
-0.83	0.0068	-0.0043	0.0116	0.0214
-0.77	0.0068	-0.0043	0.0115	0.0214
-0.34	0.0068	-0.0043	0.0112	0.0218
+0.00	0.0067	-0.0043	0.0100	0.0227
+1.50	0.0059	-0.0037	0.0023	0.0245
+1.59	0.0058	-0.0037	0.0016	0.0244
+1.69	0.0057	-0.0037	0.0007	0.0242

对该结构过渡区内环鞍点处的 Hessian 矩阵本征值进行分析, 结果见表 3。从  $S=-3.84$  时五元环形成, 在 IRC 途径上出现由原子间的键径形成的环状结构, 到  $S=1.79$  时六元环消失, 这段区域称 P2a→TS2b→P2b 过程的“结构过渡区”, 对环鞍点处的 Hessian 矩阵本征值  $\lambda$  进行分析, 本征值  $\lambda_2$  呈现出从小到大再到小的变化趋势, 极大值出现在能量过渡态 ETS2b 之前  $S=-0.83$  处, 该点为 P2a→TS2b→P2b 的“结构过渡态”(STS2b2), 属于“第二类结构过渡态”。

### 3 结论

(1) 找到了  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{CN}\cdot$  自由基反应的三个反应通道, 成功解释了 Brian 等<sup>[17]</sup>通过实验提出的四个反应通道, 理论计算的反应热与实验值<sup>[17]</sup>基本吻合, 表明各反应通道是正确的。

(2)  $\text{CH}_3\text{SH}$  与  $\text{CN}\cdot$  自由基反应的各通道均为放

热反应,其中通道(I)CN·+CH<sub>3</sub>SH→IM1→TS1→CH<sub>3</sub>S·+HCN的反应势垒最低且放热最多,是主要的反应通道,CH<sub>3</sub>S·和HCN为主要反应产物.

(3)通过电子密度拓扑分析表明,通道(II)中,IM2a→TS2a→P2a过程中,出现了N(7)原子核与S(5)—H(6)键鞍点相连的T型过渡结构;P2a→TS2b→P2b过程中,形成五元环过渡结构后,通过H(2)—N(7)键的滑移,经过T型过渡结构,滑移形成一个六元环状过渡结构.

## References

- 1 Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1991**, **23**: 483
- 2 Yao, L.; Zeng, X. Q.; Ge, M. F.; Ding, Y. F.; Wang, W. G.; Du, L.; Sun, Z.; Sun, Q.; Wang, D. X. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **422**: 466
- 3 Du, L.; Xu, Y. F.; Ge, M. F.; Jia, L.; Yao, L.; Wang, W. G. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, **436**: 36
- 4 Du, L.; Xu, Y. F.; Ge, M. F.; Jia, L. *Atmos. Environ.*, **2007**, **41**: 7434
- 5 Ge, M. F.; Wang, J.; Sun, Z.; Zhu, X. J.; Wang, D. X. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 3051
- 6 Wine, P. H.; Nicovich, J. M.; Hynes, A. J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**(17): 4033
- 7 Takane, S. Y.; Fuen, O.; Takayuk, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, **66**(12): 3633
- 8 Tevault, D. E.; Mowery, R. L.; Smardzewsk, R. R. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **74**(8): 4480
- 9 Chang, Y. T.; Loew, G. H. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **205**: 543
- 10 Jacox, M. E. *Can. J. Chem.*, **1983**, **611**: 1036
- 11 Mellouki, A.; Jourdain, J. L.; Lebras, G. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, **148**: 231
- 12 Nicovich, J. M.; Kreutter, K. D.; Vadijk, C. A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 2518
- 13 Butkovskaya, N. I.; Setser, D. W. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 6395
- 14 Laura, M.; Angels, G. L.; Jose, M. L. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 4490
- 15 Aranda, A.; de Mera, Y. D.; Rodriguez, D.; Salgado, S.; Martinez, E. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **357**: 471
- 16 Ruscic, B.; Berkowitz, J. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**(4): 2568
- 17 Brian, K. D.; MacDonald, R. G. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 6817
- 18 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision D.01. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2004
- 19 Biegler-König, F. J.; Derdau, R.; Bayles, D.; Bader, R. F. W. AIM2000, Version 1. Bielefeld, Germany: University of Applied Science, 2000
- 20 Zheng, S. J.; Cai, X. H.; Meng, L. P. *QCPE-661. QCPE Bull.*, **1995**, **15**(2): 25
- 21 Bader, R. F. W. *Atoms in molecules—a quantum theory*. 1st ed. Oxford: Oxford University Press, 1990: 13–47
- 22 Bader, R. F. W. *Chem. Rev.*, **1991**, **91**: 893
- 23 Zeng, Y. L.; Meng, L. P.; Li, X. Y.; Zheng, S. J. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 9093
- 24 Li, X. Y.; Zeng, Y. L.; Meng, L. P.; Zheng, S. J. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 1530