

CH₃S ↔ CH₂SH 异化反应的理论研究*

裴克梅, 李益民, 孔祥蕾, 李海洋**

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究实验室, 合肥 230031)

摘要: 利用密度泛函理论(DFT)和从头算(*ab initio*)研究了 CH₃S ↔ CH₂SH 互异化的反应机理. 采用 HF、B3LYP、MP2 理论水平和中等基组 6-31(d), 计算了 CH₃S、CH₂SH 及其过渡态的结构参数、谐振频率、零点能(ZPE)、总能量和相对能量, 并利用 B3LYP/6-31(d)的方法计算了反应的内禀反应坐标(IRC), 给出了分子构型和自旋污染沿反应坐标的变化曲线, 以及最小能量曲线(MEP)、绝热能量曲线. 此外, 利用传统过渡态理论(CTST)研究了该互异化反应的速率常数和平衡常数在 200 ~ 1000 K 的变化.

关键字: 互异化反应; 反应机理; 自旋污染; 速率常数

中图分类号: O641 文献标识码: A

Theoretical Study on the Tautomeric Reaction of CH₃S ↔ CH₂SH*

Pei Kemei, Li Yimin, Kong Xianglei, Li Haiyang**

(Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract The tautomeric reaction of CH₃S ↔ CH₂SH has been studied by using the Density Function Theory (DFT) and Molecular Orbital (MO) *ab initio*. The geometries, frequencies, zero point energies (ZPE), total energies and relative energies of CH₃S, CH₂SH and Transition state (Ts) have been calculated on HF/B3LYP/MP2 theory levels with basis set 6-31G(d), respectively. In order to obtain the credible vibration frequencies, ZPE, total energies, vibration frequencies analysis has been performed. Ts has been confirmed by the two criterions: Firstly, only one imaginary vibration frequency is in existence; secondly, Internal Reaction Coordinate (IRC) has been confirmed to connect the reactant and the product. At the same time, IRC was calculated based on the B3LYP theory level with the medium basis set 6-31G(d). The kinetic mechanism and properties of the tautomeric reaction have been studied in detail. In addition, the geometry parameters and spin contamination along IRC are discussed. From the calculated results of IRC, the Minimum Energy Potential (MEP) curve and the adiabatic energy potential curve were obtained.

Participation functions and activation energy have been obtained from the result of Gaussian98 output on the B3LYP theory level and basis set 6-31G(d). On the basis of the result of Gaussian98 output, the rate constants and equilibrium constants from 200 K to 1000 K have been calculated by Conventional Transitional State Theory (CTST).

Key words Tautomeric reaction, Reaction mechanism, Spin contamination, Rate constant

* 国家自然科学基金资助项目(20073042). ** 通讯联系人, E-mail: hli@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2002-07-09; 修回日期: 2002-10-09.

1 引言

近年来,由于含硫燃料的燃烧所释放的含硫有机物已成为环境污染的一个重要因素.因此,含硫有机物的物理和化学性质受到科研工作者的广泛关注. CH_3S 和 CH_2SH 就是含硫有机物中的重要瞬态物种.关于 CH_3S 和 CH_2SH 的研究主要有两个方面:单一物种的性质研究和反应的研究.单一性质的研究主要指光谱的研究^[1-4]和热化学性质的研究^[5-9].在反应方面,Turnipseed 等研究了 CH_3S 与 O_2 、 O_3 、 NO_2 、 NO 的反应机理^[10-12].

虽然 CH_3S 和 CH_2SH 在含硫化合物中占有重要地位,但是,关于这两种同分异构体之间的互异化反应机理目前还未见报道.本工作利用密度泛函理论和从头算的方法详细的研究了 CH_3S 与 CH_2SH 的互异化反应机理,并用传统过渡态理论对其进行了动力学研究.讨论了反应过程中自旋污染的情况,在 B3LYP 水平下得到该反应体系构型的变化图以及最小能量路径和绝热能量路径;计算了在 200~1000 K 的互异化反应的速率常数和平衡常数.

2 计算方法

密度泛函理论计算和从头算是在 Gaussian98 程序中完成的.分别在 HF、B3LYP、MP2 计算方法和中等基组 6-31(d)水平上优化了反应物、产物和过渡态的构型,为了得到可靠的振动频率、零点能和总能量,在同一水平上进行了频率分析.过渡态由两个判据确认:有一个虚频振动模式;内禀反应坐标计算证实连接着反应物和产物.

在 B3LYP/6-31(d)水平上,用质量标度坐标以 $0.05 \text{ amu}^{1/2} \text{ bohr}$ 为步长获得了该反应的最小能量途径和绝热能量途径.绝热振动基态势能定义:

$$V_a^G(s) = V_{\text{MEP}}(s) + \varepsilon_{\text{int}}^G(s) \quad (1)$$

此处, $V_a^G(s)$ 为绝热振动基态势能; $V_{\text{MEP}}(s)$ 为经典势能; $\varepsilon_{\text{int}}^G(s)$ 为垂直于反应坐标的振动模式的零点振动能; $V_{\text{MEP}}(s)$ 和 $\varepsilon_{\text{int}}^G(s)$ 均由 Gaussian98 的输出结果获得.

利用传统过渡态理论、Gaussian98 输出结果中的配分函数和反应活化能计算了异化反应的速率常数(K)和平衡常数(κ):

$$\begin{aligned} K &= \frac{K_B T}{h} \frac{Q_{\text{TS}}}{Q_{\text{Reaction}}} e^{(E_{\text{TS}} - E_{\text{Reaction}})/RT} \\ &= A e^{-E_a/RT} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\kappa = K_f/K_b \quad (3)$$

活化能 E_a 和配分函数比率 $Q_{\text{TS}}/Q_{\text{Reaction}}$ 的比率从 B3LYP/6-31(d)的计算结果获得, K_f 为 CH_3S 向 CH_2SH 异化的反应速率常数, K_b 为 CH_2SH 异化为 CH_3S 的反应速率常数.

3 结果和讨论

3.1 反应机理

计算所得的 CH_3S 、 CH_2SH 及其异化的过渡态结构如图 1.由图 1 可见,由 H_c 逐渐远离 C 原子的同时靠近 S 原子,造成了 C-H_c 键的断裂和 S-H_c 键的形成,最终完成 CH_3S 向 CH_2SH 异化过程;反之,完成 CH_2SH 向 CH_3S 的异化过程.

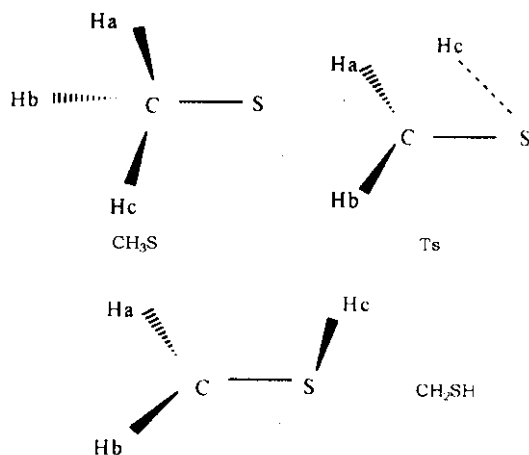


图 1 CH_3S 、Ts 和 CH_2SH 的结构示意图

Fig. 1 The geometry structures of CH_3S , Ts and CH_2SH

自旋污染是在非限制从头计算中出现的误差,通常在总能量中有轻微的表现,DFT 方法在计算过渡态结构中也会出现自旋污染.自旋污染是由于基态波函数和更高能态发生混合而造成的,高的自旋污染会影响结构和布居数的分析,并极大地影响自旋密度,甚至会影响收敛.图 2 是 CH_3S 和 CH_2SH 互异化反应过程中自旋本征函数 S^2 的本征值和消除自旋污染 $S^2_{\text{Annihilation}}$ 的值,该图能很清楚地看到自旋污染随着反应坐标的变化情况.在反应过程中,越靠近过渡态,自旋污染越严重,并在过渡态达到最大值.

表 1 给出了 CH_3S 、 CH_2SH 及其异化过渡态的结构参数、校正频率、总能量、零点能、相对能量.由表 1 可以看出, HF、B3LYP 和 MP2 的计算结果基本一致.一些学者的研究表明,密度泛函理论计算方

表 1 利用 HF/B3LYP/MP2 方法计算所得 CH_3S 、Ts 和 CH_2SH 的稳定构型参数、频率、能量

Table 1 The equilibrium structure parameters, frequencies and energies of CH_3S , Ts and CH_2SH are calculated by using HF/B3LYP/MP2 theory level

CH_3S	HF	B3LYP	MP2	CH_2SH	HF	B3LYP	MP2
$R(\text{CS})$	1.8086	1.8133	1.8014	$R(\text{CS})$	1.7484	1.7404	1.7311
$R(\text{CHa})$	1.0849	1.0988	1.0954	$R(\text{CHa})$	1.0726	1.0823	1.0801
$R(\text{CHb})$	1.0814	1.0936	1.0909	$R(\text{CHb})$	1.0724	1.0822	1.0798
$R(\text{CHc})$	1.0814	1.0936	1.0909	$R(\text{SHc})$	1.3254	1.35	1.3393
$A(\text{SCHa})$	107.3406	106.802	106.9929	$A(\text{SCHa})$	120.2253	121.03	120.721
$A(\text{SCHb})$	111.0242	111.6342	111.5733	$A(\text{SCHb})$	115.9098	115.9583	116.1058
$A(\text{SCHc})$	111.0242	111.6342	111.5733	$A(\text{HaCHb})$	119.36	120.1739	119.6414
$A(\text{HaCHb})$	108.5535	107.94	108.0758	$A(\text{CSHc})$	98.2079	97.9472	97.4509
$A(\text{HaCHc})$	108.5535	107.94	108.0758	$D(\text{HaCSHc})$	-27.593	-21.5589	-22.274
$A(\text{HbCHc})$	110.2359	110.6728	110.3656	$D(\text{HbCSHc})$	176.3613	177.4887	178.9994
F/cm^{-1}	559	538	595		239	254	282
	689	685	730		451	380	438
	885	852	897		746	758	793
	1347	1318	1372		791	810	842
	1398	1352	1410		1057	1049	1086
	1453	1444	1483		1385	1381	1436
	2874	2920	2987		2609	2583	2694
	2944	2992	3074		2981	3071	3135
	2952	3011	3091		3092	3189	3259
E_T/hatrie	-437.062982	-438.023907	-437.293835	$E_T/(\text{hatrie})$	-437.038281	-438.00218	-437.26774
ZPE/hatrie	0.038528	0.035817	0.037060	ZPE/hatrie	0.034066	0.031938	0.033095
$\Delta E/(\text{kJ/mol})$	0.0	0.0	0.0	$\Delta E/(\text{kJ/mol})$	53.1	46.9	58.1

Ts	HF	B3LYP	MP2	Ts	HF	B3LYP	MP2
$R(\text{CS})$	1.7774	1.7956	1.7809	$D(\text{HbCSHc})$	617	465	535
$R(\text{CHa})$	1.0726	1.085	1.0823		659	621	655
$R(\text{CHb})$	1.0726	1.0851	1.0823		756	754	794
$R(\text{CHc})$	1.4529	1.4552	1.4609		915	911	955
$R(\text{SHc})$	1.4626	1.5009	1.4374		13795	1380	1430
$A(\text{SCHa})$	119.3425	119.5478	119.3567		18255	2019	2231
$A(\text{SCHb})$	119.343	119.4511	119.3581		2977	3036	3105
$A(\text{HaCHb})$	120.433	120.3472	120.2694		3096	3160	3236
$A(\text{CSHc})$	52.1882	53.7634	52.6861	E_T/hatrie	-436.977640	-437.956928	-437.218915
$D(\text{HaCSHc})$	-95.3469	-94.5795	-95.7496	ZPE/hatrie	0.031193	0.029259	0.030670
$D(\text{HbCSHc})$	95.3503	94.6545	95.7433	$\Delta E/(\text{kJ/mol})$	204.8	158.6	179.9
	-1837	-1589	-1805				

Unit of bond length in $R/\text{\AA}$, unit of angle in $A/(\text{^\circ})$ and dihedral angle in $D/(\text{^\circ})$. Total energy E_T has been corrected by ZPE .

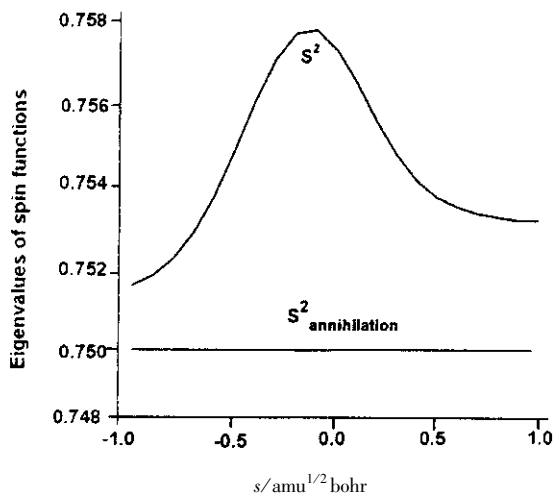


图 2 S^2 和 S^2 Annihilation 随反应坐标的变化图

Fig. 2 Internal reaction coordinate dependence of S^2 and S^2 Annihilation

法在结构优化方面有优势^[13,14],所以本工作取用了 B3LYP/6-31G(d) 的计算结果进行了热化学属性和化学反应特性的计算. 频率的计算均以乘以比例因子, HF、B3LYP 和 MP2 的频率因子分别为 0.8929、0.9613、0.9434^[15]. 从表 1 可看出, 室温下 CH_2SH 的能量比 CH_3S 高 45 ~ 60 kJ/mol, 所以从热力学的角度看, 在常温常压下 CH_3S 比 CH_2SH 稳定.

3.2 反应途径及沿反应途径的动态学性质

我们在 B3LYP/6-31(d) 水平下, 以步长为 0.05 $\text{amu}^{1/2}\text{bohr}$ 作内禀反应坐标的计算, 体系构型沿反应坐标的变化见图 3. 由图 3 可知, 键长 $\text{C}-\text{H}_c$ 和 $\text{S}-\text{H}_c$ 的变化显著, $\text{C}-\text{H}_a$ 、 $\text{C}-\text{H}_b$ 和 $\text{C}-\text{S}$ 几乎不变, 说明本互异化反应的基元过程主要是 $\text{C}-\text{H}_c$ 、

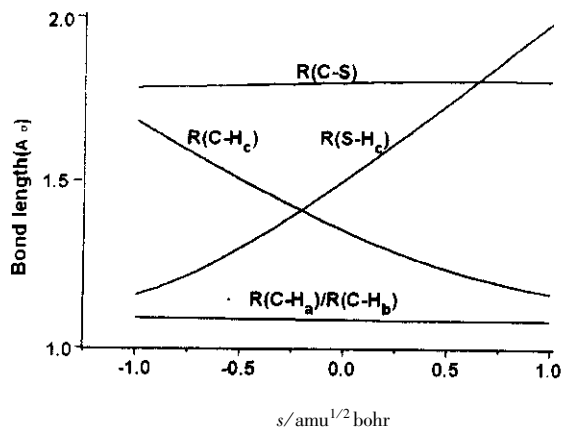


图 3 体系构型沿反应坐标的变化

Fig. 3 Internal reaction coordinate dependence of calculated system structure

$\text{S}-\text{H}_c$ 键的断裂和形成的过程.

图 4 是异化反应的最小能量曲线 $V_{\text{MEP}}(s)$ 和振动绝热基态势能曲线 $V_a^G(s)$ 与反应坐标的关系图. 由计算结果知道, $V_{\text{MEP}}(s)$ 和 $V_a^G(s)$ 曲线的极大值位置一致, 均在 0.00 $\text{amu}^{1/2}\text{bohr}$ 处, 这时累积反应几率或微分速率常数取极小值时的位置与鞍点一致, 此种情况下变分过渡态理论退化为传统过渡态理论. 本工作使用传统过渡态理论研究了 CH_3S 和 CH_2SH 的互异化反应.

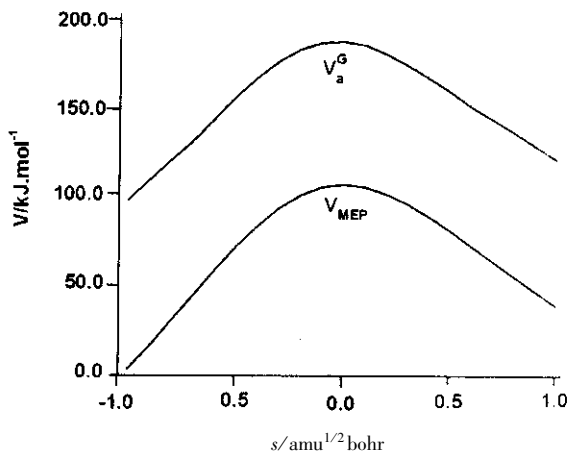


图 4 绝热能量和最小能量曲线

Fig. 4 Internal reaction coordinate dependence of $V_{\text{MEP}}(s)$ and $V_a^G(s)$

3.3 反应速率常数的计算

过渡态理论又称绝对反应速率理论或活化络合物理论, 它是从量子力学和统计力学的基础上发展起来的, 该理论认为化学反应要经过一个由反应物分子以一定构型存在的过渡态, 再转化为产物, 是计算速率常数的常用方法. 本工作采用了 B3LYP/6-31G(d) 方法下的计算结果和传统过渡态理论研究了 CH_3S 与 CH_2SH 互异化反应的动力学.

图 5 给出了 200 ~ 1000 K 的 CH_3S 与 CH_2SH 互异化速率常数. 由图 5 可以看出, 正向反应和逆向反应的速率常数随着温度的增加而增加, 而且逆向反应速率常数始终比正向反应速率常数大, 这说明: 在 200 ~ 1000 K CH_3S 比 CH_2SH 稳定, 平衡体系中主要是 CH_3S 分子. 另一方面, 由图 6 可知, 随着温度的升高, 反应平衡常数呈增加的趋势, 这表明: 温度升高时, 并有利于 CH_3S 向 CH_2SH 的异化, 由温度变化曲线的趋势可以看出, 随着温度的升高, CH_2SH 有逐渐趋向于较 CH_3S 稳定的趋势.

由表 2 和图 5 还可以看出, 温度低于 300 K 时,

表 2 CH_3S 和 CH_2SH 互异构反应的指前因子 (A)、速率常数 (K)、平衡常数 (κ)、活化能 (E_a)Table 2 Preexponential factors (A), rate constants (K), equilibrium constants (κ) and activation energies (E_a) of the tautomeric reaction

T/K	$\text{CH}_3\text{S} \rightarrow \text{CH}_2\text{SH}$		$\text{CH}_2\text{SH} \rightarrow \text{CH}_3\text{S}$		$\kappa (K_f/K_b)$
	A_f/s^{-1}	K_f/s^{-1}	A_b/s^{-1}	K_b/s^{-1}	
200	4.00×10^{12}	1.44×10^{-29}	3.42×10^{12}	2.22×10^{-17}	6.49×10^{-13}
298.15	6.22×10^{12}	9.85×10^{-16}	4.30×10^{12}	1.13×10^{-7}	8.70×10^{-9}
300	6.26×10^{12}	1.47×10^{-15}	4.32×10^{12}	1.50×10^{-7}	9.80×10^{-9}
400	8.79×10^{12}	1.67×10^{-8}	4.97×10^{12}	1.26×10^{-2}	1.32×10^{-6}
500	1.15×10^{13}	3.04×10^{-4}	5.48×10^{12}	1.16×10^1	2.63×10^{-5}
600	1.43×10^{13}	2.20×10^{-1}	5.91×10^{12}	1.18×10^3	1.86×10^{-4}
700	1.72×10^{13}	2.48×10^1	6.28×10^{12}	2.89×10^4	8.59×10^{-4}
800	2.01×10^{13}	8.75×10^2	6.61×10^{12}	3.34×10^5	2.62×10^{-3}
900	2.29×10^{13}	1.38×10^4	6.90×10^{12}	2.25×10^6	6.11×10^{-3}
1000	2.57×10^{13}	1.31×10^5	7.16×10^{12}	1.04×10^7	1.26×10^{-2}
$E_a/(\text{kJ/mol})$	158.6		111.7		

Activation energies (E_a) have been corrected by ZPE.

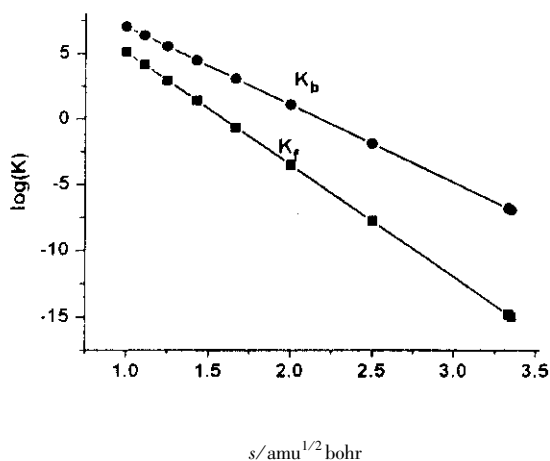


图 5 反应速率常数随反应温度的变化图

Fig. 5 Temperature dependence of calculated reaction rate constants

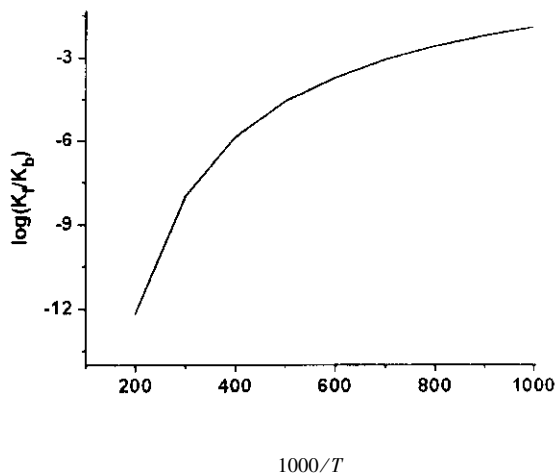


图 6 反应平衡常数随温度变化示意图

Fig. 6 Temperature dependence of calculated reaction equilibrium constants

正向反应和逆向反应速率常数 (K_f 和 K_b) 都很小, 反应的速率量级均在 10^{-7} s^{-1} 以下, 这表明异构化反应在低温时较难发生. 指前因子 (A) 随温度的增加而增加, 另外, 温度升高使 K_f 和 K_b 迅速增大, 利于尽快达到平衡.

综合热力学和动力学的计算结果可见, 在常温下气相 CH_3S 要比 CH_2SH 稳定, 低温下异构化反应很慢, 故主要以 CH_3S 存在; 随温度升高, 异构化速率加快, CH_3S 向 CH_2SH 的转化率增大, CH_2SH 有比 CH_3S 稳定的趋势. 由以上分析可见, 判别体系的

稳定性一方面要考虑热力学和动力学效应, 另一方面还应考虑温度的影响.

4 结 论

在电子结构理论数据的基础上, 本工作利用传统过渡态理论对 CH_3S 与 CH_2SH 互异构化反应进行了详细的动力学研究. 通过以上研究, 我们可得出以下的结论:

1. 反应的基元过程主要是 $\text{C}-\text{H}_c$ 、 $\text{S}-\text{H}_c$ 的断裂和形成的过程;

2. 越靠近过渡态,自旋污染越严重,并在过渡态时达到极大值;

3. 最小能量曲线 $V_{\text{MEP}}(s)$ 和振动绝热基态势能曲线 $V_a^G(s)$ 的极大点一致;

4. 利用传统过渡态理论研究了 CH_3S 与 CH_2SH 在 200 ~ 1000 K 互异化反应的速率常数和平衡常数. 结果表明:在低温下, CH_3S 比 CH_2SH 稳定,但随着温度的升高, CH_2SH 有趋向于比 CH_3S 稳定的趋势.

参 考 文 献

- [1] Chiang S Y, Lee Y P. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95** : 66
- [2] Lee Y Y, Chiang S Y, Lee Y P. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93** : 4487
- [3] Bise R T, Choi H, Pedersen H B, Mordaunt D H, Neumark D M. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110** : 805
- [4] Anastasi C, Broomfield M, Nielsen O J, Pagsberg P. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **182** : 643
- [5] Ruscic B, Berkowitz J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97** : 1818
- [6] Janousek B K, Brauman J I. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72** : 694
- [7] Chong D P, Ng C Y. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98** : 2900
- [8] Curtiss L A, Nobes R H, Pople J A, Radom L. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97** : 6766
- [9] Janoschek R P. *Applied Chemistry*, 2001, **73** : 1521
- [10] Turnipseed A A, Barone S B, Ravishankara A R. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96** : 7502
- [11] Turnipseed A A, Barone S B, Ravishankara A R. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97** : 5926
- [12] Domine F, Ravishankara A R, Howard C J. *J. Phys. Chem.*, 1992, **92** : 2171
- [13] Barden C J, Schaefer H F. *Pure Appl. Ch. J. Phys. Chem.*, 2000, **72** : 1405
- [14] Oresman J B, Frisch M J. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Edn 2nd. Pittsburgh PA : Gaussian Inc, 1998.
- [15] Jacox M E, Milligan D E. *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, **58** : 142
- [16] Jacox M E. *Can. J. Chem.*, 1983, **61** : 1036
- [17] Ohbayashi K, Akimoto H, Tanaka I. *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **52** : 47
- [18] Suzuki M, Inoue G, Akimoto H. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81** : 5405
- [19] Hsu Y C, Liu X, Miller T A. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90** : 6852
- [20] Chiang S Y, Lee Y P. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95** : 66
- [21] Janousek B K, Brauman J I. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72** : 694
- [22] Schwartz R L, Davico G E, Lineberger W C. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2000, **108** : 163
- [23] Wang Zunrao (王遵尧), Xiao Heming (肖鹤鸣), Gong Xuedong (贡雪东), Ji Guangfu (姬广富). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13** : 533
- [24] Lu Xiuhui (卢秀慧), Wang Yixuan (王沂轩), Deng Conghao (邓从豪). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13** : 171