

## CH<sub>3</sub>S 与 NO 基态反应的机理及动力学

王少坤<sup>\*, a</sup> 张庆竹<sup>a</sup> 周建华<sup>b</sup> 顾月姝<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> 山东大学化学与化工学院 济南 250100)

(<sup>b</sup> 山东轻工业学院化工系 济南 250100)

**摘要** 在 G3(MP2) 水平上,通过对 CH<sub>3</sub>S 与 NO 反应势能面(PES)上关键驻点的能量计算,共找到 3 种中间体、7 个过渡态、9 种产物通道,并对其反应机理进行了讨论.结果表明此反应主要以两种方式进行:一是加成反应,先生成 CH<sub>3</sub>SNO,然后发生单分子解离和异构化反应;二是直接抽提反应,生成 CH<sub>2</sub>S + HNO.用多通道 RRKM-TST 模型计算了反应随温度和压力变化的速率常数.以 295 K 的 N<sub>2</sub> 作浴气,在 200.0 ~ 39996.6 Pa 压力范围的速率常数为  $1.6 \times 10^{-12} \sim 1.28 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .我们计算的速率常数与 Balla 等的实验值符合较好.反应的速率常数有明显的负温度效应和较强的压力依赖关系.预测常压低温下反应以生成 CH<sub>3</sub>SNO 为主,在常压高温 1000 K 以上以生成 CH<sub>2</sub>S + HNO 为主.

**关键词** 从头算方法,甲基硫自由基(CH<sub>3</sub>S), TST-RRKM 理论,反应机理

## Theoretical Study on the Gas Phase Reaction of CH<sub>3</sub>S with NO

WANG, Shao-Kun<sup>\*, a</sup> ZHANG, Qing-Zhu<sup>a</sup> ZHOU, Jian-Hua<sup>b</sup> GU, Yue-Shu<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100)

**Abstract** A series of key stationary points of potential energy surface (PES) for the CH<sub>3</sub>S + NO system was calculated at the G3(MP2) level. The calculations reveal three intermediates, seven transition states and nine product channels. With the stationary point energies and TST-RRKM theory, the reaction rates were calculated in the temperature range of 200 ~ 1700 K, and the gas phase reaction mechanism of CH<sub>3</sub>S + NO was discussed. At low temperature, the production of CH<sub>3</sub>SNO is the main reaction channel. At high temperature, H-abstraction mechanism to give products of CH<sub>2</sub>S + HNO is the dominant reaction channel, and the other products might be neglected. This result is compared with the experimental value.

**Keywords** *ab initio*, methylthiyl, TST-RRKM, reaction mechanism

甲基硫自由基(methylthiyl radical, CH<sub>3</sub>S)是有机硫化物在大气中氧化过程的一个关键中间体<sup>[1~4]</sup>,它与大气中氧化物的反应被许多科学家进行研究,其中 CH<sub>3</sub>S 与 NO 反应已有实验报道<sup>[5~10]</sup>. Niki 等<sup>[11]</sup>用 UV 和 IR 光谱法对此反应进行监测,认为 CH<sub>3</sub>SNO 是 CH<sub>3</sub>S 与 NO 反应的主要产物.



Balla<sup>[5]</sup>等在 25 ~ 238 °C 和压力 133.3 ~ 53328.8 Pa N<sub>2</sub> 和

SF<sub>6</sub> 下拟合速率表达式为:  $k_{\text{f}}(\pm) = (1.8 \pm 0.84) \times 10^{-12} \exp[(7.53 \pm 1.34) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . 他们还提出另一可能的反应通道:



但他们测量生成 CH<sub>2</sub>S + HNO 的速率常数小于  $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

从文献调查中可以看出,有关 CH<sub>3</sub>S 与 NO 的反应

\* E-mail: wangsk@sdu.edu.cn

Received August 19, 2003; revised and accepted November 28, 2003.

高等学校博士点专项科研基金(No. 1995042201)资助项目.

的实验信息是远不能令人满意的.因此很有必要从理论上对此反应进行详细的研究.可是迄今为止,还没有关于CH<sub>3</sub>S与NO反应的理论研究报道.

本文用量子化学从头算法对CH<sub>3</sub>S与NO反应进行了深入的理论研究.首次揭示了该基态反应的详细反应机理.计算表明,反应机理比前人预测的要复杂得多.在此反应机理的基础上,我们用多通道RRKM-TST理论计算了该反应在较宽的温度和压力范围内的速率常数,这些结果对于实验研究具有重要的指导意义.

## 1 方法

在UMP2(full)/6-31G(d,p)水平上优化了反应物、过渡态、中间体和产物的构型,并在同一水平上计算了各驻点的振动频率和零点能.振动频率和零点能分别乘以0.95来消除系统误差.对每一过渡态都进行内禀反应坐标<sup>[12,13]</sup>计算,以确认它所连接的特定反应物和产物.我们检查了计算反应中所有的自由基和过渡态,发现投影前 $S^2$ 值为0.80~0.75,而投影后的 $S^2$ 值均为0.75(纯二重态的准确值为0.75).这说明用UMP2(full)/6-31G(d,p)方法研究此反应时,波函数被自旋污染的程度并不严重<sup>[14,15]</sup>.用G3(MP2)理论来计算反应的势能面,计算所得的反应热与实验值吻合得很好.在所得势能剖面的基础上,用TST-RRKM理论计算了反应的速率常数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应机理

CH<sub>3</sub>S与NO反应,既可以经过单重态(基态)势能面进行,也可以经过三重态(激发态)势能面进行.由于计算的反应中间体CH<sub>3</sub>SNO的三重态能量比单重态能量高147.9 kJ/mol,所以我们选择单重态势能面作为研究对象.

图1给出反应体系中各物种的优化构型,相应的振动频率和能量分别列于表1和表2中.图2为G3(MP2)水平上所得到的势能剖面图.图3为CH<sub>3</sub>S+NO反应总包速率常数及各通道的分支速率常数随温度变化.图4为CH<sub>3</sub>S+NO反应重要产物通道的分支比.图5为CH<sub>3</sub>S+NO反应的总包速率随压力变化的曲线.

#### 2.1.1 加成-消除反应

CH<sub>3</sub>S与NO首先经无垒过程直接生成CH<sub>3</sub>SNO.该步反应为放热过程,中间体CH<sub>3</sub>SNO具有较高能量.它可以进一步发生单分子分解和异构化反应.

CH<sub>3</sub>SNO可发生简单键断裂反应,分别生成CH<sub>3</sub>+ONS, CH<sub>3</sub>SN+O和CH<sub>2</sub>SNO+H.由于这三个反应是自由基复合反应的逆过程,都不经任何过渡态.它们分别吸收255.4, 423.5和435.7 kJ/mol的能量才可发生断键反应.这些反应通道在CH<sub>3</sub>S+NO反应中不占主要地位,因此我们不予研

究.

CH<sub>3</sub>SNO可以经过渡态TS1解离成CH<sub>2</sub>S+HNO.在TS1中,将要断裂的C—H键和S—N键分别由0.109 nm和0.180 nm拉长到0.180 nm和0.193 nm.而将要形成的N—H键为0.115 nm,比HNO分子中H—N键的平衡距离0.106 nm长0.009 nm.我们用IRC计算证明TS1的确连接CH<sub>3</sub>SNO和CH<sub>2</sub>S+HNO.相对于CH<sub>3</sub>SNO,TS1高出的能量和反应热分别为186.6和135.9 kJ/mol.但相对于反应物,此通道是稍微放热的(4.6 kJ/mol).

CH<sub>3</sub>SNO有两种重排通道.H原子从C原子,经五元环过渡态TS2转移到O原子上产生CH<sub>2</sub>SNOH.TS2的能量高于CH<sub>3</sub>SNO 165.3 kJ/mol,比TS1低21.3 kJ/mol.断裂中的C—H键为0.156 nm,将要形成的H—O键为0.116 nm.这个异构化反应的势垒在CH<sub>3</sub>SNO分解途径上是最低的,生成的CH<sub>2</sub>SNOH比CH<sub>3</sub>SNO能量高105.9 kJ/mol.因此无论在热力学上还是在动力学上,CH<sub>3</sub>SNO都是稳定的.

CH<sub>2</sub>SNOH也可有两种反应方式.一是经TS3解离成产物CH<sub>2</sub>S+NOH.如图1所示,将要断裂的S—N键由0.161 nm拉长到0.255 nm.TS3相对于CH<sub>2</sub>SNOH的势垒为203.3 kJ/mol.相对于CH<sub>2</sub>SNOH,此步反应是吸热的(134.3 kJ/mol);另一个是经三元环结构过渡态TS4异构化生成CH<sub>2</sub>SNHO.在TS4中,H原子由O原子迁移到N原子上,将要断裂的O—H键由0.098 nm拉长到0.120 nm,而将要形成的N—H键由0.187 nm缩短为0.124 nm.TS4的能量高于CH<sub>2</sub>SNOH的能量260.4 kJ/mol,产物CH<sub>2</sub>SNHO相对CH<sub>2</sub>SNOH吸热72.1 kJ/mol.

CH<sub>3</sub>SNO另一个重排通道为经过渡态TS5生成CH<sub>3</sub>ONS.CH<sub>3</sub>ONS比CH<sub>3</sub>SNO能量高60.0 kJ/mol.在TS5中,CH<sub>3</sub>基团经四元环构型由S原子迁移到O原子上,将要形成的C—O键和将要断裂的C—S键分别为0.204和0.248 nm.IRC计算证明TS5连接着CH<sub>3</sub>SNO和CH<sub>3</sub>ONS.此步反应的势垒高度为217.9 kJ/mol.CH<sub>3</sub>ONS可进一步发生分解,如断裂等.但由于其是强吸热反应,因而不做讨论.

#### 2.1.2 直接抽提反应

我们发现NO分子可以直接抽提CH<sub>3</sub>S上的一个H原子,形成CH<sub>2</sub>S+HNO.值得注意的是,抽提是以两种构型方式进行的.相对于将要断裂的C—H键,它们分别是将要形成的N—H键与C—S键在同侧的TS6和在异侧的TS7.在TS6中,断裂中的C—H键被拉长到0.160 nm,而形成中的N—H键为0.118 nm,比HNO中的N—H键的平衡距离长0.012 nm.N—H—C偏离直线较大,角NHC为148°,势垒高度为10.8 kJ/mol.在所有反应势垒中是最低的.在TS7中,断裂中的C—H键被拉长到0.134 nm.而形成中的N—H键为0.131 nm,与TS6相比,TS7为前期势垒.角NHC为154.7°,偏离直线程度比TS6小,但势垒比TS6高43.2 kJ/mol,虚频为1612 cm<sup>-1</sup>,此通道反应不如经过渡态TS6来得容易,因此抽提反应主要经过TS6进行.两抽提反应产物都是CH<sub>2</sub>S+HNO,反应是稍微放热的(4.6 kJ/mol).

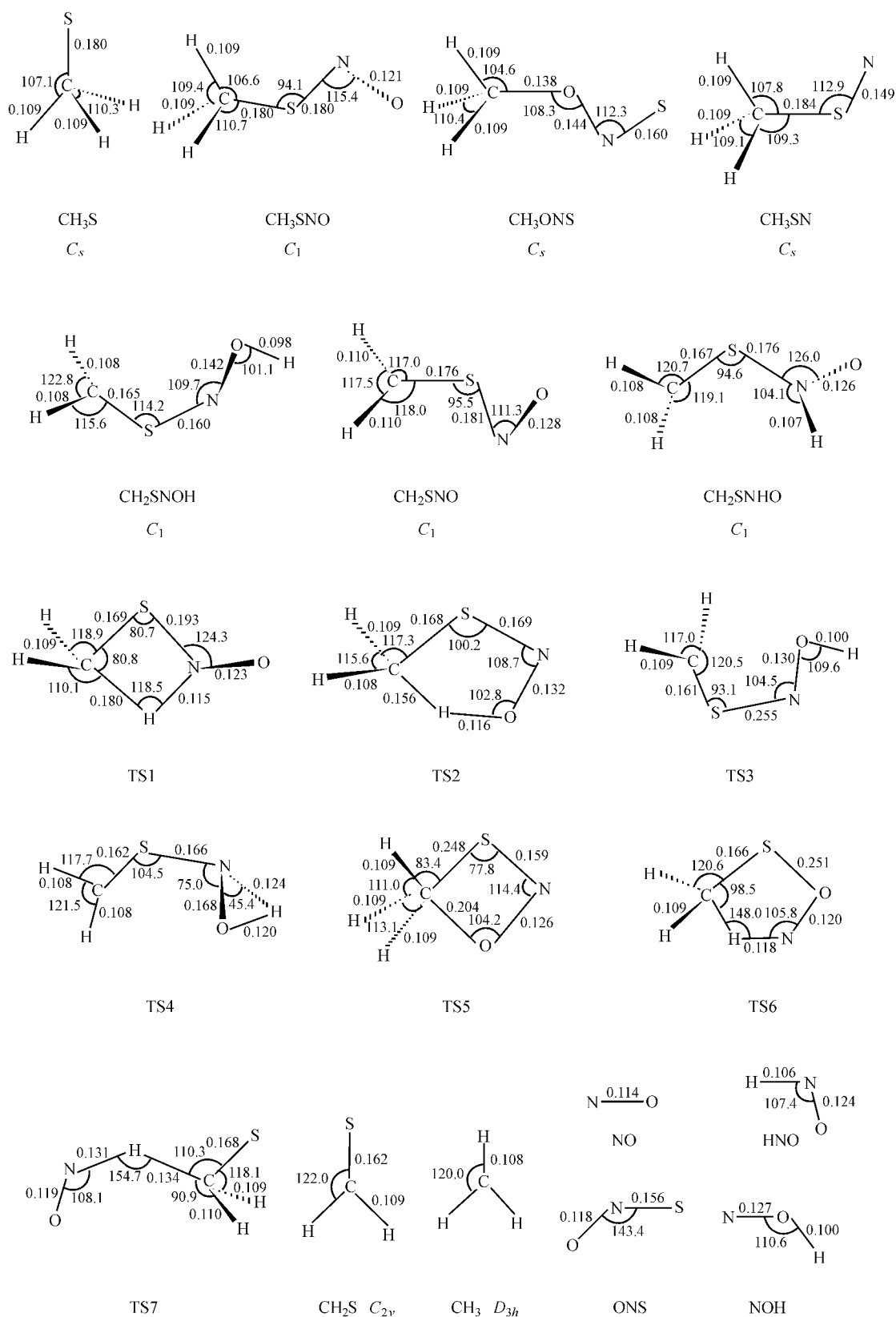


图1  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  反应中各个物种的几何构型 (键长: nm, 键角: °)

**Figure 1** The geometrical structures of the reaction system of  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  at the UMP2(full)/6-31g(d,p) level (bond lengths in nm and angles in degree)

表1 CH<sub>3</sub>S + NO 反应体系中各个物种的振动频率和零点能 ZPETable 1 The vibrational frequencies and zero-point energy for various species involved in the reactions of CH<sub>3</sub>S + NO system

物种	频率/cm <sup>-1</sup>	零点能 ZPE/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> S	602, 760, 931, 1427, 1466, 1543, 3111, 3203, 3221	97.3
NO	3895	23.3
CH <sub>3</sub> SNO	123, 286, 292, 383, 678, 781, 1025, 1025, 1419, 1521, 1538, 1538, 3097, 3204, 3246	120.6
CH <sub>3</sub> ONS	101, 177, 318, 498, 918, 1052, 1102, 1194, 1233, 1506, 1543, 1557, 3125, 3229, 3252	124.4
CH <sub>2</sub> SNOH	264, 312, 350, 504, 514, 522, 883, 926, 981, 1099, 1431, 1442, 3248, 3383, 3742	17.2
CH <sub>2</sub> SN(H)O	144, 371, 451, 616, 644, 759, 946, 962, 1030, 1406, 1495, 1649, 2942, 3217, 3339	119.4
TS1	369i, 232, 333, 570, 606, 845, 931, 990, 1029, 1379, 1479, 1529, 2204, 3183, 3299	111.3
TS2	1330i, 425, 476, 643, 780, 852, 945, 987, 1029, 1285, 1335, 1502, 1786, 3171, 3307	110.8
TS3	110i, 93, 183, 265, 318, 685, 1051, 1056, 1121, 1221, 1464, 1549, 3140, 3250, 3326	112.0
TS4	1552i, 191, 365, 453, 611, 780, 805, 879, 980, 1042, 1129, 1465, 2383, 3217, 3347	105.5
TS5	653i, 151, 369, 404, 707, 855, 891, 955, 1233, 1413, 1503, 1569, 3154, 3280, 3295	118.3
TS6	737i, 232, 241, 487, 547, 676, 1011, 1036, 1060, 1308, 1534, 1592, 1791, 3141, 3234	107.0
TS7	1733i, 48, 143, 195, 466, 715, 1009, 1013, 1079, 1291, 1522, 1589, 1724, 3050, 3165	101.7
CH <sub>2</sub> SNO	174, 214, 263, 509, 597, 889, 935, 984, 1068, 1597, 3448, 3626	85.8
CH <sub>3</sub> SN	83, 353, 650, 857, 953, 1292, 1368, 1505, 1506, 3097, 3205, 3230	108.4
CH <sub>2</sub> S	1044, 1056, 1115, 1564, 3156, 3250	66.9
HON	1172, 1274, 3660	36.5
HNO	1489, 1590, 3006	36.4
CH <sub>3</sub>	405, 1481, 1481, 3222, 3410, 3410	80.2
SNO	520, 846, 1411	16.6

i 代表虚频.

表2 CH<sub>3</sub>S + NO 反应中各个物种的 G3(MP2) 总能量 E<sub>0</sub> 和相对能量Table 2 The total energies and the relative energies for various species involved in the reactions of CH<sub>3</sub>S + NO system

种类	总能量 E <sub>0</sub> [ G3(MP2) ] <sup>a</sup> / Hatree	相对能 E <sup>b</sup> / (kJ·mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> S + NO	- 567.28224	0.0
CH <sub>3</sub> SNO	- 567.33573	- 140.5
CH <sub>3</sub> ONS	- 567.31292	- 80.5
CH <sub>2</sub> SNOH	- 567.29544	- 34.6
TS1	- 567.26470	46.1
TS2	- 567.27279	24.8
TS3	- 567.21799	168.7
TS4	- 567.19624	225.8
TS5	- 567.25277	77.4
TS6	- 567.27811	10.8
TS7	- 567.26169	54.0
CH <sub>2</sub> SNO + H	- 567.16981	295.2
CH <sub>3</sub> SN + O	- 567.17443	283.0
CH <sub>3</sub> + SNO	- 567.23850	114.9
CH <sub>2</sub> S + HON	- 567.24426	99.7
CH <sub>2</sub> SN(H)O	- 567.26796	37.5
CH <sub>2</sub> S + HNO	- 567.28400	- 4.6

<sup>a</sup>总能量 E<sub>0</sub>[ G3(MP2) ]和相对能 E 都包括了零点能 ZPE 校正. <sup>b</sup> E 是各物种的总能量与 CH<sub>3</sub>S + NO 的总能量之差.

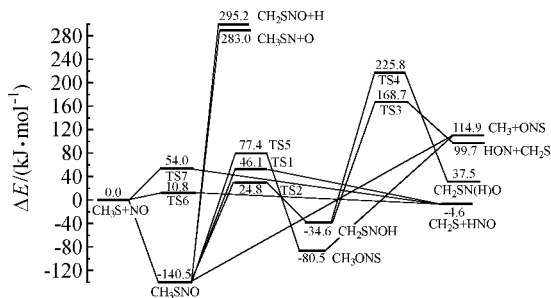
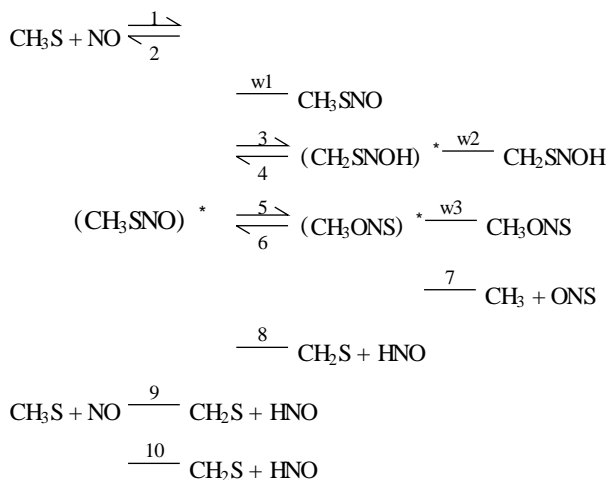


图2  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  反应中重要通道的势能剖面图

Figure 2 The overall profile of the potential surface for the reaction of  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  at the G3 (MP2) level

## 2.2 动力学计算

我们根据下列简单但包括了所有重要通道的反应机理, 计算了总包反应和不同反应通道的速率常数.



其中“\*”表示富能中间体的振动激发. 我们采用对所有中间体应用稳态近似法, 可推导出二级速率常数表达式. 对于  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  抽提反应的速率常数, 可用传统过渡态理论直接计算.

为了和已有的实验值做比较, 我们选取 533.3 Pa 的  $\text{N}_2$  作为浴气, 用上述的多通道 RRKM-TST 程序计算  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  反应的速率常数和各个反应通道的分支比. 分别见图 3, 4.

从图 3 中可知, 在 1000 K 以下, 反应的总包速率呈现负温度效应. 主要产物通道是富能中间体  $\text{CH}_3\text{SNO}^*$  的碰撞稳定化. 这与 Niki 等<sup>[11]</sup>的实验结果是一致的. 当温度升高时, 速率常数呈现较强的温度依赖关系. 此时  $\text{CH}_2\text{S} + \text{HNO}$  产物通道越来越重要. 当  $T > 1000$  K 时, 直接氢抽提反应 1 开始控制整个反应. 因此  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  在高温下主要产物是  $\text{CH}_2\text{S} + \text{HNO}$ , 由于迄今为止还没有高温下的实验研究, 我们的计算结果可以指导将来的实验观测.

我们为了和文献作比较, 选择 295 K 的  $\text{N}_2$  作为浴气, 压力在 200.0 ~ 39996.6 Pa 范围内, 计算反应的总速率为  $1.6 \times 10^{-12} \sim 1.28 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (图 5). 我们计算的速率常数与 Balla 等<sup>[5]</sup>的实验值  $(1.44 \pm 0.18) \times 10^{-12} \sim (2.0 \pm 0.64) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  符合较好.

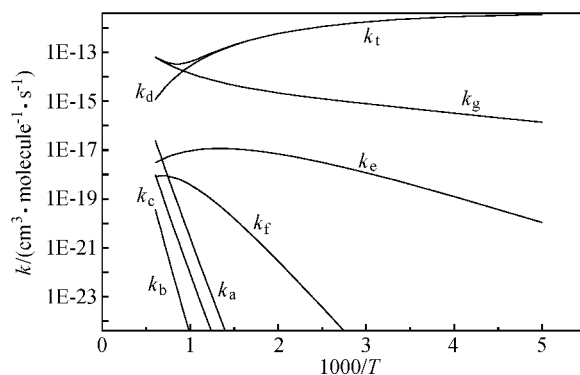


图3  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  反应总包速率常数 ( $k_t$ ) 及各通道的分支速率常数 ( $k_i$ ) 随温度变化

Figure 3 The total rate constant ( $k_t$ ) and all offset rate constant ( $k_i$ ) of  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  system with the variety of temperature

$k_a$ — $\text{CH}_2\text{S} + \text{HNO}$  (中间体解离);  $k_b$ — $\text{CH}_3 + \text{ONS}$ ;  $k_c$ — $\text{CH}_2\text{S} + \text{HNO}$  (抽提反应 2);  $k_d$ — $\text{CH}_3\text{SNO}$ ;  $k_e$ — $\text{CH}_2\text{SNOH}$ ;  $k_f$ — $\text{CH}_3\text{ONS}$ ;  $k_g$ — $\text{CH}_2\text{S} + \text{HNO}$  (抽提反应 1)

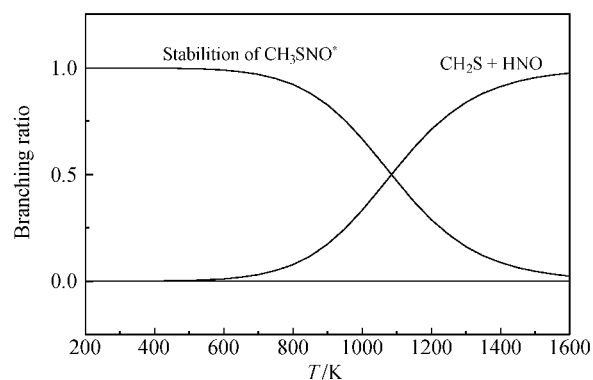


图4  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  反应重要产物通道的分支比

Figure 4 The important product offset ratio of  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  system with the variety of temperature

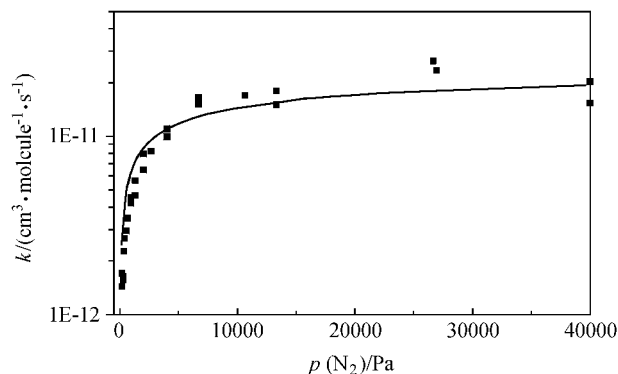


图5  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  反应的总包速率随压力变化的曲线 ( $T = 295$  K, 为实验值)

Figure 5 The total rate constant of  $\text{CH}_3\text{S} + \text{NO}$  system with the variety of pressure ( $T = 295$  K, represents experimental value)

### 3 小结

通过对CH<sub>3</sub>S与NO反应的反应机理及动力学计算,得出如下结论:

(1) CH<sub>3</sub>S与NO反应的主要通道如图2所示.其一些强吸热的产物通道(键断裂和异构化)不予考虑.反应的产物主要为CH<sub>3</sub>SNO,但也可能含有少量的CH<sub>2</sub>S+HNO.该结论与Balla等<sup>[5]</sup>推测是一致的.

(2) 该反应与温度和压力都有关,且总包速率常数呈负温度效应.随温度升高,该反应的主要通道将发生变化.当 $T < 1000$  K时,反应的主要产物将是CH<sub>3</sub>SNO,当 $T > 1000$  K时,反应的主要产物是CH<sub>2</sub>S+HNO;然而从图2知,该产物可通过三种途径生成,即经由TS7和TS6的抽提反应和经由中间体CH<sub>3</sub>SNO通过TS1的解离反应.由图3速率常数计算表明,产物CH<sub>2</sub>S+HNO主要是由反应物经过渡态TS6的抽提反应而形成的.

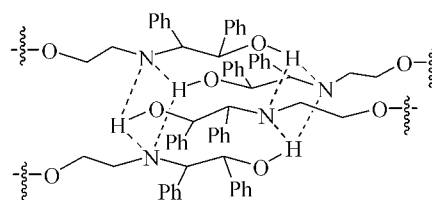
### References

- 1 Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, 23, 483.
- 2 Atkinson, R.; Pitts, J. N., Jr.; Aschmann, S. M. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1584.
- 3 Yin, F.; Gosjean, D.; Seinfeld, J. H. *J. Atmos. Chem.* **1990**, 11, 309.
- 4 Wine, P. H.; Kreutter, N. M.; Gump, C. A.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2660.
- 5 Balla, R. J.; Nelson, H. H.; McDonald, J. R. *Chem. Phys.* **1986**, 109, 101.
- 6 Barnes, I.; Bastian, V.; Becker, K. H.; Niki, H. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 140, 451.
- 7 Tyndall, G. S.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2426.
- 8 Dominé, F.; Murrells, T. P.; Howard, C. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5839.
- 9 Martinez, E.; Albaladejo, J.; Jimenez, E.; Notario, A.; Daz de Mera, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 308, 37.
- 10 Chang, P. F.; Wang, T. T.; Wang, N. S.; Hwang, Y. L.; Lee, Y. P. *J. Phys. Chem.* **2000**, 104, 5525.
- 11 Niki, H.; Macker, P. D.; Savage, C. M.; Breitenbach, L. P. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 7.
- 12 Ignatyev, I. S.; Xie, Y.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 141.
- 13 Schlegel, H. B.; Sosa, C. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 145, 329.
- 14 Farnell, L.; Rople, J. A.; Radorn, L. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 79.
- 15 McDonall, J. J. W.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2363.

(A0308193 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)

### Synthesis and Self-Assembly of Chiral Calix[4]arene Aminols

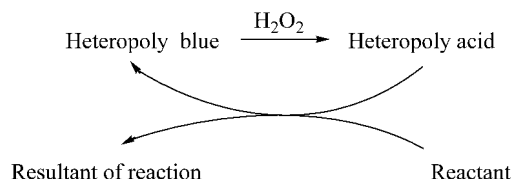
ZHENG, Yan-Song; ZHANG, Chun  
*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (6), 537



Chiral calix[4]arene amino alcohol can form 1:1 dimer by self-assembly in *n*-methanol.

### Heteropoly Blue as Reaction-controlled Phase-transfer Catalyst

LI, Ming-Qiang; JIAN, Xi-Gao; HAN, Tie-Min;  
AN, Yue  
*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (6), 540



Heteropoly blue has been designed for catalytic oxidation of cyclohexene and benzalcohol with  $H_2O_2$  as the oxidant. The catalyst can catalyze reaction as homogeneous catalyst and be easily filtered and reused as heterogeneous catalyst.

### Electrostatic and Hydrophobic Interactions in SARS Coronavirus Main Proteinase Dimer

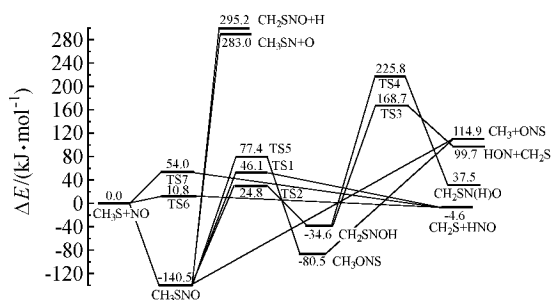
ZHENG, Ke-Wen; YU, Qing-Sen; WANG,  
Yan-Hua; ZHANG, Bing; HU, Gui-Xiang  
*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (6), 542



Based on the crystal structures of HCoV, SARS and TGEV 3CL proteinase dimers, the electrostatic and hydrophobic properties on the interface of the dimer and interaction between two monomers for three proteinase dimers have been studied comparatively. In each dimer, the two monomers exhibit apparent electrostatic complementarity. There are strong electrostatic and hydrophobic interaction for SARS 3CL proteinase, which can explain why SARS 3CL proteinase dimer could exist stably in solution.

### Theoretical Study on the Gas Phase Reaction of $CH_3S$ with NO

WANG, Shao-Kun; ZHANG, Qing-Zhu; ZHOU,  
Jian-Hua; GU, Yue-Shu  
*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (6), 550



### Theoretical Studies on the Structure of $Hg(II)$ -hydroxidic Compounds

QIU, Yi-Xiang; FANG, Hua; ZHANG, Yong;  
WANG, Shu-Guang  
*Acta Chimica Sinica* **2004**, 62 (6), 556



$[Hg-Hg]^{2+}$  bond is stabilized by correlation and relativistic effects. The 5s, 5p semicore of Hg has significant contribution to Hg-Hg bonding. Local spin density functional theory and MP2 may reproduce the spectroscopic constants reasonably.