



论文

气相 VO(Σ^+)与 CH₃OH(¹A')分子自旋禁阻反应 C-H, O-H 键活化机理的理论研究

吉大方, 王永成*, 耿志远, 拉毛吉, 马伟鹏

西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070

*通讯作者, E-mail: ycwang@163.com; wangyc@nwnu.edu.cn

收稿日期: 2011-07-02; 接受日期: 2011-09-03; 网络版发表日期: 2012-02-28

doi: 10.1360/032011-429

摘要 采用密度泛函理论(DFT)B3LYP 与 CCSD 方法研究了二重态和四重态势能面自旋禁阻反应 VO(Σ^+)活化 CH₃OH(¹A')分子 C-H, O-H 键的微观机理. 通过自旋-轨道耦合的计算讨论了势能面交叉点和可能的自旋翻转过程. 在MECP处, 四重态和二重态间的旋轨耦合常数为 131.14 cm⁻¹. 自旋多重度发生改变, 从四重态系间穿越到二重态势能面形成中间体 ²IM1, 导致反应势能面的势垒明显降低.

关键词密度泛函(DFT)
最低能量交叉点(MECP)
自旋-轨道耦合(SOC)

1 引言

金属氧化物活化小分子的反应在实验和理论上受到人们广泛关注,这些反应常常涉及脱氢或烷基基团 C-H 键或 C-C 键的活化. 所以, 对过渡金属化学反应过程的理论研究可以帮助人们深入理解反应势能面(PESs)及相关 σ 键的活化^[1-4]. 由于多个电子组态的存在强烈影响着金属氧化物的化学性质, 所以一个反应可能发生在两个或多个势能面上. 不同电子组态之间的强旋轨耦合的作用, 致使化学反应将从一反应势能面跃迁到另一反应势能面, 在金属有机化学中 Schröder, Shaik 和 Schwarz 等人^[5]把这种自旋多重度变化的反应称为两态的反应. 2009年, Bernstein 和 Dong 等人^[6]利用飞秒质谱(TOFMS)实验研究了氧化钒活化甲醇的分子反应, 并对中间体和最终产物在特定的自旋态下进行了理论计算验证. 实验结果表明, 在 VO 与 CH₃OH 的反应中有 CH₂OVO 产物生成, 且伴随 H₂ 的放出. 由于 V 原子的 d 轨道未充满电子, 其基态应为高自旋态. 当与 CH₃OH 发生反应时, 由 d 电子在反应体系内重排, 中

间体和产物分子基态极有可能变为低自旋态, 即从反应开始到最终产物, 反应体系很可能经历不同自旋态的反应势能面. 为了更深入理解该反应的微观机理, 本文采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法及耦合簇理论 CCSD 方法, 在多个自旋态势能面上对 VO 与 CH₃OH 分子自旋禁阻反应 C-H, O-H 键活化的机理进行了理论计算研究.

2 计算方法与理论背景

2.1 几何构型优化

密度泛函理论(DFT)已广泛用于过渡金属化学的理论计算. 在 B3LYP 的理论水平下, 对 VO 和 CH₃OH 分子自旋禁阻反应 C-H, O-H 键活化的过程做了详细的讨论. 采用 Becke 三参数交换泛函并结合 Lee, Yang and Parr(LYP) 相关泛函^[7]即 B3LYP 方法, 对 C, H 采用 6-311++G(3df,3pd)基组, V 用含相对论效应的 Stuttgart 赝势基组^[8]对所有反应物、产物、中间体和过渡态的结构进行了全参数优化, 并通过频

率分析,证实了各反应物、中间体和产物的能量是局部极小,各过渡态有惟一虚频.对势能面上的每一鞍点均通过内禀反应坐标(IRC)计算,进一步确认了过渡态的真实性.为获得更精确的相对能量值,在 B3LYP 优化的几何构型基础上进一步采用耦合簇 CCSD 方法进行了单点能计算.为了估计两个反应势能面交叉缝(crossing seam),运用了 Yoshizawa 等^[9]的内禀坐标单点垂直激发算法,找到一自旋态 IRC 曲线与另一自旋态势能面相交的交叉点(crossing point, CP).再以 CP 点构型为依据,用 Harvey 等^[10]的能量梯度优化法得到最低能量交叉点(MECP).主要计算工作采用 Gaussian03 程序^[11]完成.

2.2 自旋-轨道耦合计算

不同势能面之间的自旋-轨道耦合(SOC)常数计算用 GAMESS 程序包^[12]来完成.依据单电子近似自旋-轨道耦合 Hamiltonian 算符^[13]进行计算.

$$\hat{H}_{so} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_k \left(\frac{Z_k^*}{r_{ik}^3} \right) (\hat{S}_i \cdot \hat{L}_{ik}) = \sum_i h_i(Z^*) \quad (1)$$

$$\frac{\alpha^2}{2} = \frac{e^2 h}{4\pi m_e^2 c^2}$$

其中 \hat{L}_{ik} 是轨道角动量算符, \hat{S}_i 是自旋轨道角动量算符.为了减少单电子 Hamiltonian 算符中双电子部分能量的误差,同时使用有效核电荷数 Z_k^* 代替 Z_k ,以弥补相对论效应所带来的损失, Z_k^* 可以从屏蔽核电荷^[14]中得出.而四重态和二重态旋轨耦合强度的大小取决于旋轨耦合矩阵元,如式(2)所示:

$$\langle H_{so} \rangle_{s,s'}^{4-2} = \langle {}^4\psi(M_s) | H_{so} | {}^2\psi(M_{s'}) \rangle \quad (2)$$

${}^4\psi$ 和 ${}^2\psi$ 分别是四重态和二重态的波函数,而 M_s 是自旋磁量子数.这样四重态和二重态自旋子态所产生旋轨耦合矩阵元可通过公式(3)所给出的均方根耦合常数衡量相互作用强度^[15]的大小:

$$SOC^{4-2} = \left\{ \left[\frac{1}{(2S_1+1)(2S_2+1)} \right] \times \sum_{s,s'} \left[\left(\langle H_{so} \rangle_{s,s'} \right)_x^2 + \left(\langle H_{so} \rangle_{s,s'} \right)_y^2 + \left(\langle H_{so} \rangle_{s,s'} \right)_z^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

基于半经典非绝热理论,对于一个分子通过不同自旋态交叉点的系间穿越的跃迁几率 P^{ISC} 反映了非绝热反应的速率,其中跃迁几率由 Landau-Zener

公式^[16-18]计算:

$$P_{lz} = \exp \left(- \frac{2\pi H_{12}^2}{\hbar |\Delta F|} \sqrt{\frac{\mu}{2(E - E_{MECP})}} \right) \quad (4)$$

$$P^{ISC} = 1 - P_{lz} \quad (5)$$

其中 H_{12} 为不同自旋态的自旋-轨道耦合项, ΔF 为 MECP 处两势能面梯度差, μ 为 MECP 处在跨越方向上的约化质量, E 为反应物的相对能量, E_{MECP} 为在 MECP 处能量.

3 结果与讨论

3.1 NBO 键结构分析

为了探讨各物种的成键特征,对处于不同自旋态的反应物、中间体(IM)及产物进行了 NBO 计算.计算结果表明,同类型物种,自旋态越低, V 与 C, O 之间的成键数目越多,这与 V 原子的空 d 轨道数目密切相关.当 VO 与 CH₃OH 相互靠近形成反应复合物(IM0)时,2 个不同自旋态物种具有相似的构型.在 ²TS01 和 ⁴TS01 中 VO 与羟基氧作用的 σ 配位,活化了 O-H6 键,如 ²TS01: $\sigma(V-H6) = 0.8612(s)H6 + 0.5083(sd^{1.11})V$ (V(25.83%), H6(74.17%)).而 ⁴TS01 中 V 有 3 个自旋平行的单电子,成键空轨道的份额较小之故, $\sigma(V-H6) = 0.8598(sp^{0.49}d^{0.47})V + 0.5106(s)H6$ (V(73.93%), H6(26.07%)),故在 ⁴TS01 中 V 与 O 间的距离较长(1.950 a.u.).在 IM1 中各有 1 个 V-H4 键, ²IM1、⁴IM1 中的 V、O 之间是 σ 键强作用,如 ²IM1: $\sigma(V-O5) = 0.9323(sp^{0.63}d^{1.22})V + 0.3616(sp^{2.21})O5$ (V(86.92%), O5(13.08%));在 TS12 中 V 与 C 发生较强的 σ 配位作用,如 ²TS12 中 $\sigma(V-O6) = 0.8220(sp^{5.11})C + (sp^{1.02}d^{1.53})V$ (V(32.43%), C(67.57%)),对于 IM2, V、C、O 之间形成相对稳定的三元环结构,且由 ²IM2、⁴IM2 结构可知, H4 和 H6 原子间距离分别为 0.781、0.768 a.u.,已接近氢分子中原子间的平衡距离(0.743 a.u.).NBO 分析结果也证实了 2 个 H 原子间已成键,如 ²IM2 中 $\sigma(H4-H6) = 0.7199(s)H4 + 0.6941(s)H6$ (H4(51.83%), H6(48.17%)),分子轨道布居分析同样支持了 H4 与 H6 之间已成键的结论.由此推断,VO 活化 CH₃OH 分子的过程中,在二、四重态势能面上均有放出 H₂ 的可能性,且脱氢反应应该发生在 IM2 上,CH₂OVH₂O 分解生成 CH₂OVO 和 H₂.

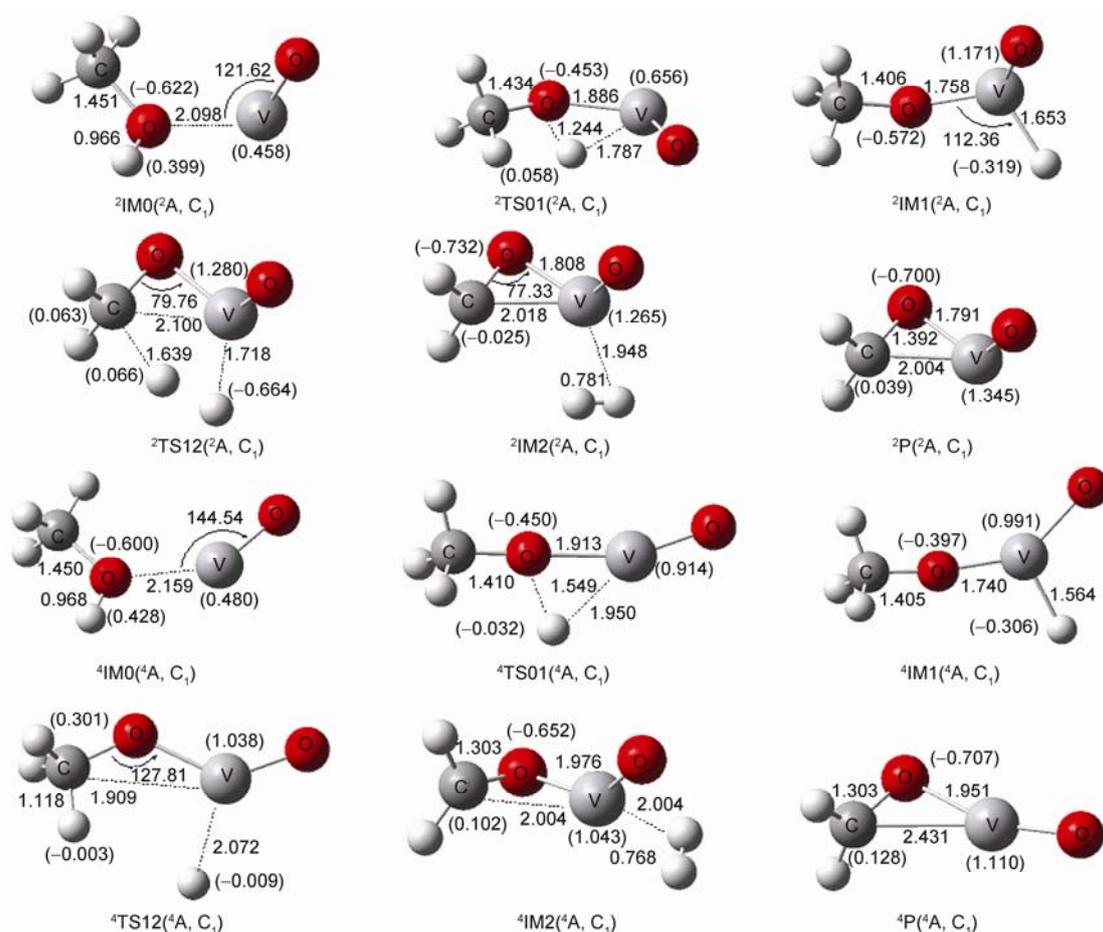


图 1 在反应体系在不同多重度下各驻点几何构型图. 括号中是 Mulliken 原子电荷

3.2 反应机理与势能面交叉

在 CCSD/6-311++G(d, p)//B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)水平下计算的基态 VO ($^4\Sigma^+$) 比第一激发态($^2P, \Sigma^+$) 低 70.48 kJ/mol. VO 的四重态(基态)与六重态(第二激发态)之间的能量相差比较大. 纵观整个反应路径, 六重态的能量远高于主反应通道与第一激发态的能量, 所以本文对其不做详细的讨论. 对 VO 与 CH₃OH 反应, 本文计算了在二重态、四重态下两个不同自旋态的反应位能曲线, 各反应物、中间体、过渡态及产物的主要结构参数见图 1, 不同自旋态势能面上反应路径所涉及的驻点相对能量见图 2. 虽然反应涉及 VO 首先与甲基和羟基反应的选择问题, 但计算表明, VO 与甲基反应的初始能垒太高, 反应不宜进行, 故本文对该路径不做过多的讨论. 由图 2 可见, VO+CH₃OH 的脱氢反应是一个放热反应. 从能量角

度上分析, 反应物从高自旋势能面进入反应通道并在低自旋势能面离开通道更为有利. 所以 VO 以基态 ($^4\Sigma^+$) 高自旋态进入反应通道, 而产物复合物 (CH₂OVH₂O) 以二重态(低自旋态)最为稳定. 这类以高自旋态进入, 以低自旋态离开反应通道的自旋禁阻反应, 必然会在反应通道某处出现势能面的交叉.

由图 2 还可以看出, 沿四重态势能面的反应 4TS01 具有较高的能垒 141.1 kJ/mol. 这在热力学上是不利的, 其原因可以由金属活化 σ 键“授-受模型”很好地解释. 这类反应要求金属必须有空的受体轨道, 而断键后提供的电子可以填入其中. 相应地, 轨道内 π 对称的金属电子可以反馈到待断裂键的反键轨道, 如果受体轨道被占用, 排斥作用会对反应形成高的能垒, 不利于反应进行. 由于相对较少的受体轨道, 导致了 4TS01 具有较高的势垒. 在二重态势能面, VO 有效的空受体轨道, 双占的 $5d\pi$ 轨道作为一个供体轨

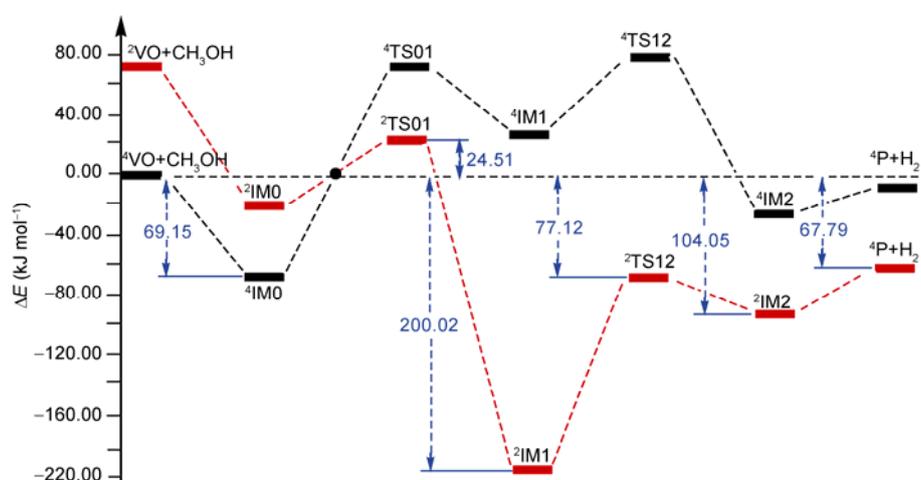


图 2 VO 与 CH₃OH 在两个势能面上的反应路径示意图

道,符合“授-受模型”的条件,使反应沿着热力学有利的方向进行.计算结果同时表明,四重态 VO 进入反应通道与 CH₃OH 形成的初始反应复合物 ⁴IM0 较 ²IM0 更稳定.从整个反应势能面来看,VO+CH₃OH 体系在 2 个自旋态势能面上明显是一个自旋禁阻反应,在该反应中必然涉及到反应体系在不同自旋态势能面之间的系间窜越(intersystem crossing, ISC)行为,出现了四重态和二重态的交叉.交叉点(CP)处总自旋的改变值 ΔS 满足自旋-轨道耦合选择定则条件 ($\Delta S = \pm 1$),具有发生自旋翻转的可能性.对反应体系,如果在 CP 点处能发生 ISC,则标题反应最优的路径可能是体系首先以 VO 基态(⁴ Σ^+)高自旋态与 CH₃OH 进入反应通道,形成四重态的反应复合物 ⁴IM0,过渡态 ⁴TS01 之前发生势能面交叉(CP),反应体系通过 ISC 非绝热过程转移到能量更低的二重态势能面上进行.进入热力学更为有利的放热过程,交叉点的存在,有效地降低反应势垒.在 TS01 处反应克服的能垒降低了 47.08 kJ/mol,形成二重态的反应复合物 (²IM1),接着反应沿着二重态势能面通过 ²TS12(²A') 形成 ²IM2 (²A').根据文献报道的实验事实判断,较为稳定的 ²IM1 只能沿着二重态势能面越过 ²TS12 到达 ²IM2.另外,分子轨道布居和 NBO 分析都表明了 ²IM2 中 H4 与 H6 之间已成键,且 ²IM2 中的(C,O,之间)三角形的[C-V-O]键构型,与 ²P(²CH₂VO₂)的分子结构相差不大.充分说明脱氢反应是在二重态势能面上完成的,与上文的 NBO 分析结论相一致.

为了更进一步对反应进程特别是如何交叉的一

个深入的理解,我们进一步分析了从反应初始复合物 (IM0) 开始到 TS0 关键轨道(最高占据轨道)沿反应坐标的变化图.由图 3 可见,V 原子 d 轨道与羟基 O 原子 p 轨道的相互重叠作用,在 CP 之前四重态的这种作用很明显,而在 CP 之后二重态的轨道相互作用明显强于前者.反应体系在 CP 点之前四重态(基态)的电子云分布较二重态(激发态)更分散,有效降低了反应体系的能量,而发生系间穿越之后情况则恰好相反.这与前面的分析结果是一致的.

3.3 最低能量交叉点(MECP)与自旋-轨道耦合(SOC)

本文运用 Yoshizawa 等^[9]内禀坐标单点垂直激发态的方法,估算出 CP 的大致位置.交叉点能有效地降低整个反应过程中的势垒,基于高自旋态的 IRC 反应坐标点所对应的构型,进行单点垂直激发计算,找到了高自旋态 IRC 曲线与其反应坐标在低自旋态势能面上垂直投影线的交叉点 CP(图 4).

CP 是两势能面交叉缝(crossing seam, CS)上的最低点,但不能保证是最低能量交叉点(minimum energy crossing point, MECP).本文根据 Harvey 等^[10]提出的确定 MECP 的方法,运用 Crossing2004 程序包,计算了交叉点所对应的最低能量交叉点(MECP),对应的结构参数见图 4.同时,CP 与 MECP 对应的能量分别为 -262.67583, -262.67718 Hartree.可见,MECP 是反应交叉逢上的能量最低点,也是在反应过程中自旋翻转的关键跃迁点.

为了进一步理解 MECP 处的电子排布和翻转机

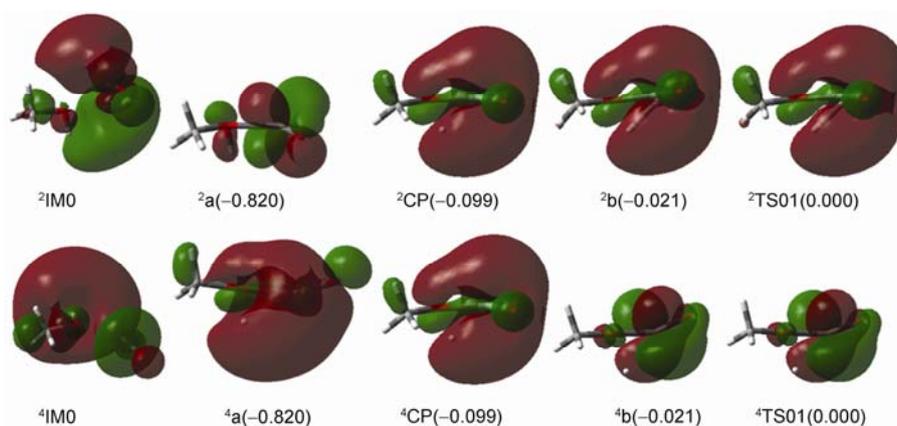


图3 IM0到TS01关键轨道沿反应坐标变化图. 括号中是反应坐标(单位为 amu^{-1})

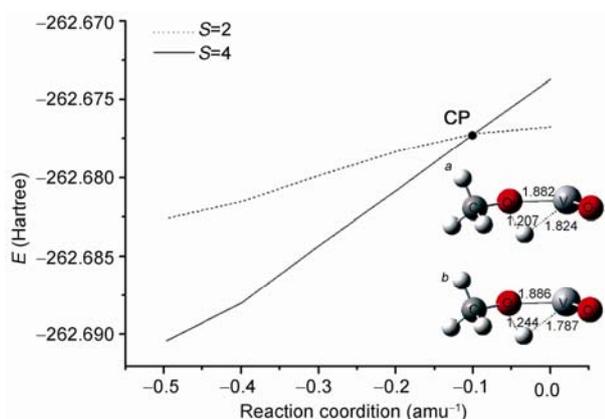


图4 反应路径上一势能面上 IRC 曲线与其投影到另一势能面上的势能面交叉点图. a, MECP的构型参数; b, CP的构型参数

理, 通过对 MECP 点进行了 NBO 轨道分析和前线分子轨道相互作用分析, 获得了一些有用的信息. 当反应进行到 MECP 附近, 存在二重态和四重态的混合, 会降低反应的活化能垒导致反应速率加快. 如图 5, φ_a 是 V 原子的 d_z 轨道, H 原子的 s 轨道和 O 原子的 p_z 轨道, 是四重态的最高单占轨道即 HOMO, 同时也是二重态的最低空轨道即 LUMO. φ_c 是 V 原子的 d_{xy} 轨道, H 原子的 S 轨道和 O 原子的 p_y 轨道, 是四重态的最低单占轨道即 SOMO, 同时是二重态的最高双占轨道. 在这个反应中, d_z 轨道上的 α 电子会翻转到 d_{xy} 轨道上, 完成由四重态向二重态的转变. 因为在一个原子的不同轨道上单电子的转移是允许的^[19], 所以系间窜越有效的.

根据非绝热理论^[20], 不同势能面之间的交叉严重影响反应的动力学特征, 系间窜越过程中的自旋

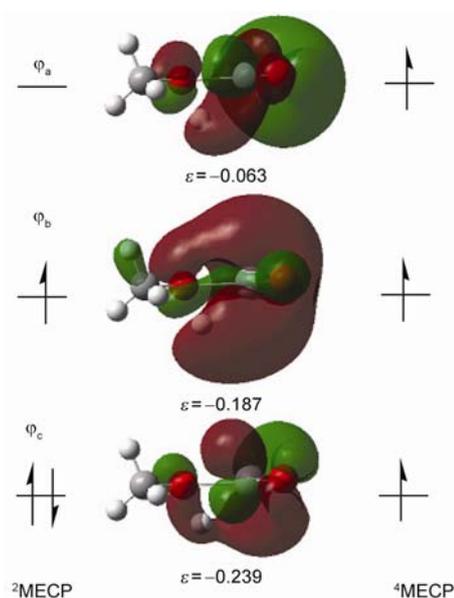


图5 MECP处分子前线轨道分析

翻转是靠轨道磁矩与自旋磁矩相互作用来实现的. 因此, 在非绝热态下的自旋-轨道耦合作用就显得尤为重要, 如上所述, 对于 VO 活化 CH_3OH 这一自旋禁阻反应来说, 在最低能量交叉点(MECP)能否发生有效的系间窜越成了反应的关键因素, 是整个非绝热跃迁反应的瓶颈. 事实上, 在 MECP 处不同自旋态体系之间的能量和构型相同, 反应体系实际是不同自旋态的混合态, 不同自旋态之间耦合作用的结果会使体系能量降低. 不同自旋态势能面交叉区发生的电子自旋翻转是由电子的自旋磁矩与轨道磁矩相互作用的结果^[20], 自旋-轨道耦合常数越大, 电子的自旋翻转越容易发生. 根据单电子近似, 自旋-轨道耦

合 Hamiltonian 算符, 运用 GAMESS 程序, 计算了 MECP 处的自旋-轨道耦合常数(耦合非对角元 H_{12}), 其值为 131.14 cm^{-1} . 较大的自旋-轨道耦合常数反映出体系存在很强的自旋-轨道耦合作用, 说明电子很有可能在最低能量交叉点(MECP)处发生有效地翻转, 使得反应体系以较高的跃迁几率由一个势能面跃迁到另一个势能面, 有效地降低了整个反应的势垒^[21]. 由于系间窜越速率大小正比于系间窜越几率 P^{ISC} . 为了能进一步估计 MECP 附近系间窜越速率大小, 本文估算的在 MECP 处单程系间窜越几率 $P_1^{\text{ISC}} = 0.0246$, 双程系间窜越几率 $P_2^{\text{ISC}} = 0.0481$. 较大的系间窜越几率说明了在 MECP 处的非绝热反应速率较大, 说明该自旋禁阻基元反应过程很容易进行, 在飞秒级非绝热跃迁速率下, 在 MECP 处有着可观的系间窜越次数.

4 结论

在 CCSD/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(3df,

3pd)的理论水平下, 从微观动力学方面对 VO 活化 CH₃OH 分子脱氢自旋禁阻反应 C-H, O-H 键活化机理做了详细的讨论. 该反应是典型的两态反应, 二重态和四重态两个势能面在反应过程中发生交叉, 从四重态系间穿越到二重态势能面形成复合物 IM1^{2(A,C₁)}, 导致反应势垒明显降低. 此前交叉点很大程度上影响了反应效率和反应速率. 较强的自旋-轨道耦合作用, 有效的“系间窜越”促使反应沿着能量最低的势能面进行, 加快了反应速率. 由基态的 VO 和 CH₃OH 作用经过“系间窜越”生成二重态的产物也是最有利的. 经过系间窜越的最优的反应路径: $^4\text{VO}(^4\Sigma^+) + \text{CH}_3\text{OH}(^1A', C_s) \rightarrow ^4\text{IM0} \rightarrow ^{4/2}\text{MECP} \rightarrow ^2\text{TS01} \rightarrow ^2\text{IM1} \rightarrow ^2\text{TS12} \rightarrow ^2\text{IM2} \rightarrow ^2\text{CH}_2\text{OVO}(^2A_1, C_1) + \text{H}_2(\Sigma_g^+)$, 反应总放热量为 67.79 kJ/mol . 反应过程涉及二重态、四重态两个势能面(PESs), 在 MECP 处较大的 SOC 值和跃迁几率促使整个反应的加速进行. 另外在 $^{2/4}\text{MECP}$ 和 $^2\text{TS01}$ 处可能是非绝热和绝热过程的决速步骤.

致谢 英国 Bristol 大学 Harvey 教授为我们免费提供 Crossing2004 程序. 本工作得到国家自然科学基金(20873102)和甘肃省计算中心的资助. 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Aristov N, Armentrout PB. Collision-induced dissociation of vanadium monoxide ion. *J Phys Chem*, 1986, 90: 5135–5140
- 2 Herndon JW. The chemistry of the carbon-transition metal double and triple bond: Annual survey covering the Year 2007. *Coord Chem Rev*, 2009, 253: 1517–1595
- 3 Wand X, Roos BO, Andrews L. Calculations and matrix infrared spectra of terminal borylene complexes FB-MF₂. *Angew Chem*, 2010, 122: 161–164
- 4 Herndon JW. The chemistry of the carbon-transition metal double and triple bond: Annual survey covering the year 2009. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 3–100
- 5 Schröder D, Shaik S, Schwarz H. Two-state reactivity as a new concept in organometallic chemistry. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 139–145
- 6 Dong F, Heinbuch S, Bernstein RE. Reactions of neutral vanadium oxide clusters with methanol. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 3029–3040
- 7 Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 8 Andrae D, Haeussermann U, Dolg M, Stoll H, Preuß H. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor Chim Acta*, 1990, 77: 123–141
- 9 Yonshizawa K, Shiota Y, Yamabe T. Intrinsic reaction coordinate analysis of the conversion of methane to methanol by an iron-oxo species: a study of crossing seams of potential energy surfaces. *J Chem Phys*, 1999, 111: 538–545
- 10 Harvey JN, Aschi M, Schwarz H, Koch W. The singlet and triplet states of phenyl cation: A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces. *Theor Chem Acc*, 1998, 99: 95–99
- 11 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JAJ, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V,

- Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu GI. Gaussian 03 (Revision-E. 01), Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- 12 Granovsky AA. GAMESS: Version 7. 0 [EB/OL].[2009-06-10]. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
- 13 Danovich D, Shaik S. Spin-orbit coupling in the oxidative activation of H-H by FeO^+ selection rules and reactivity effects. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 1773–1786
- 14 Fedorova DG, Kosekib S, Schmidtc MW, Gordonc MS. Spin-orbit coupling in molecules: chemist beyond the adiabatic approximation. *Int Rev Phys Chem*, 2003, 22: 551–592
- 15 Kemper PR, Bowers MT. Electronic-state chromatography: Application to first-row transition-metal ions. *J Phys Chem*, 1991, 95: 5134–5146
- 16 Harvey JN. Understanding the kinetics of spin-forbidden chemical reactions. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 331–343
- 17 Harvey JN, Aschi M. Modelling spin-forbidden reactions: Recombination of carbon monoxide with iron tetracarbonyl. *Faraday Dis*, 2003, 124: 129–143
- 18 Kim J, Kim TK, IheeE H. Theoretical study on the reaction of Ti^+ with acetone and the role of intersystem crossing. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 11382–11389
- 19 Turro NJ. *Modern Molecular Photochemistry*. Beijing: Science Press, 1987
- 20 Pol IR, Harvey JN. Spin forbidden chemical reactions of transition metal compounds: New ideas and new computational challenges. *Chem Soc Rev*, 2003, 32: 1–8
- 21 Harvey JN. Understanding the kinetics of spin-forbidden chemical reactions. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 331–343

Theoretical study of the mechanism for C–H, O–H bond activation in spin-forbidden reaction between VO and CH_3OH in the gas phase

Ji DaFang, WANG YongCheng*, GENG ZhiYuan, LA MaoJi, MA WeiPeng

College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

*Corresponding author (email: ycwang@163.com; wangyc@nwnu.edu.cn)

Abstract: The mechanism of the spin-forbidden reaction $\text{VO}(\Sigma^+) + \text{CH}_3\text{OH}(^1\text{A}')$ on quartet and doublet potential energy surfaces (PESs) has been investigated by DFT of B3LYP and CCSD. Crossing points between the different potential energy surfaces and the possible spin inversion process are discussed by spin-orbit coupling (SOC) calculations. The values of the SOC constants at MECP are 131.14 cm^{-1} between quartet and doublet PESs. The intersystem crossing (ISC) between different quartet and doublet PESs would occur and has been produced $^2\text{IM1}$, which obviously reduce energy barriers.

Keywords: density functional theory (DFT), minimum energy crossing point (MECP), spin-orbit coupling (SOC)