

# 环型硫分子的从头算及其应用

李 平\*

(四川大学化学学院化学系, 成都 610064)

**摘 要:** 通过对环型硫分子  $S_6 \sim S_{20}$  同素异构体的实验结构分析, 用从头算 (*ab initio*) RHF/6-311G\* (包括 BL-YP/6-311G\* 和 MP4/6-311G\*) 方法进行基态几何结构优化, 获得了与实验结构相吻合的新的理论稳定构型。其中  $S_{18}$  的两种变体  $S_{18}(\alpha)$  和  $S_{18}(\beta)$  的能量相近, 都是相互稳定的分子构型。通过计算, 从理论上推测  $S_{20}$  有  $D_4$  点群的物相。还就对称性、偶极矩和红外振动光谱与分子构象的相互关系, 以及环分子结构与化学活性之间的关系进行了讨论, 获得了具有实验意义的结论。

**关键词:** 环硫分子; 同素异构体; 几何结构优化; 化学活性; 振动频率

中图分类号: O641.121

文献标识码: A

## 1 引言

硫分子是具有最复杂的同素异构体的单质之一, 实验发现的主要有  $S_2$ 、 $S_4$ 、 $S_6$ 、 $S_7$ 、 $S_8(\alpha)$ 、 $S_9$ 、 $S_{10}$ 、 $S_{11}$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{14}$ 、 $S_{16}$ 、 $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$ 、 $S_{20}$ 、 $S_{22-28}$ 、 $S_{30-35}$ 、 $S_\infty$  等 30 多种异构体<sup>[1]</sup>, 硫单质在同自身结合中表现出魔力般的独特性质, 同时, 预示着硫单质在这方面潜在的应用前景。90 年代初, 第一个硫代氧新型超导体  $PbMo_6S_8$  问世; 90 年代末, 硫单质及其化合物进入催化反应领域<sup>[2-4]</sup>。不仅如此, 硫还可以同硫系元素 Se、Te 形成系列聚阳离子笼型结构的化合物<sup>[5]</sup>。通常在测定硫的结构时较为注意它的晶态, 也发现了多种同质异像体, 如  $S_8$  的正交硫  $S_8(\alpha)$ 、单斜硫  $S_8(\beta)$  和  $S_8(\gamma)$ ;  $S_{18}$  的  $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$ <sup>[6]</sup>。事实上, 硫分子还具有非晶态的结构。80 年代末, 在非晶态硫系单质及其化合物中掺杂 As 和 Ni 制备半导体, 已正显示其在光电池和光电导器件领域的应用<sup>[7]</sup>。

实验证明, 不同构型的硫分子表现出不同的物理和化学性质,  $S_8(\alpha)$  表现出较弱的化学活性而成为自然界的主要存在形式,  $S_7$ 、 $S_9$  等奇数硫分子的化学稳定性则较差。硫的同素异构体间还可相互转化, 如  $S_7$  较易转变为  $S_8(\alpha)$ <sup>[6]</sup>。通常情况下, 环硫分子的化学反应都涉及开环, 开环的难易程度各异。正因为如此, 在涉及硫的化学合成中, 有可供选择的硫

原料, 以达到控制反应的目的。因而研究环硫分子的电子结构和分子结构的关系有着重要的意义。

Steudel 等在 60 ~ 90 年代广泛地测定了各式各样的  $S_5 \sim S_{14}$  硫单质及其同素异构体的晶体结构<sup>[8-17]</sup>, Schmidt 和 Debaerdemaeker 等完成  $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$ 、 $S_{20}$  的晶体结构测定<sup>[18, 19]</sup>。由于环型硫分子存在较大的空洞, 分子间又以范德华力结合, 这自然成为硫分子环扭变成异构体的主要成因。另一方面, 扭变必须达到能量的最低点而成为稳定的几何构型, 这又为现代分子设计和理论研究环型硫分子异构体提供了可能。Kao 和 Allinger 在早期用从头算方法、HF/STO-3G 基组<sup>[20]</sup>, 仔细地对  $S_3 \sim S_{20}$  的某些环型硫分子构象进行了卓有成效的实验对照和理论预测, 对一些硫分子提出了若干不同的构象组合, 对稳定性作了讨论, 对以后的结构实验测定起着不可低估的指导作用, 但也存在对称性和构象与实验不符的不足。Hohl 等结合分子动力学和密度泛函 (MD-DF) 对  $S_4 \sim S_{13}$  的环型硫分子的几何构象稳定性作了计算, 以期说明和预测淬火晶相硫的构象<sup>[21]</sup>。Pan 等用 DV-LDF 计算  $S_3 \sim S_{12}$  环型硫分子的电子结构和电离势, 指出硫分子 S-S 键的性质为  $3s3p$  杂化<sup>[22]</sup>。Raghavachari 等在各种理论方法和实验结构的基础上, 用从头算方法、HF/3-21G\* 基组确定了  $S_4 \sim S_{12}$  环型硫分子的键长、键角、二面体角及谐振频率, 通过分析对称性同稳定性的关系确定了环型硫

分子的几何构型<sup>[23]</sup>.

我们用 *ab initio*、McLean-Chandler 6-311G \* 和 6-311G \*\* 极化基组<sup>[24, 25]</sup>, 结合 DFT 方法( B3LYP/GTO 基组 )对各主要环型硫分子, 特别是未经详细研究的, 环较大的  $S_{14}$ 、 $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$ 、 $S_{20}$  硫分子的构象进行精确计算, 以解决硫分子实验结构测定中不确定的对称性和  $S_{18}$  变体的分子构象、 $S_{20}$  对称性变化对稳定性的影响等问题, 从环型硫分子电子结构引导其物理化学性质的讨论, 这对固态硫及溶剂化自由硫分子的化学性质的应用有着现实的指导意义.

## 2 环型硫分子的实验构象

环型硫分子是一类满足 8-N 规则的单质, 每个硫形成两个单键, 不带负电荷, 有明显的不等性  $sp^3$  杂化电子结构, 键角都接近  $109^\circ 28'$ , 键长  $2.06 \text{ \AA}$  左右, 远小于两相邻 S 原子的范德华半径 ( $1.80 \text{ \AA}$ ) 之和, 说明 S-S 之间有较强的共价键特性. 硫的单键可自然生成 *transoid* 和 *cisoid* 取向, 而使 S-S-S 键有不同的空间伸展, 导致分子结构有多种可能的构象存在. 随硫原子数增加, 首先, 构象变体的可能数目增多. 但实际存在的构象变体是受低能量稳定因素限制的, 尤其是对  $S_n$  ( $n > 13$ ) 的一些未知结构硫单质的实验测定具有实际意义. 其次, 硫环所围成的空洞有变形减小要求, 以达到能量降低使分子构型趋于稳定的目的, 从而形成环的多种几何构象. 此外, 硫的孤对电子在硫分子堆积中对其结构的影响也很大, 分子间力使硫分子环的某些部位局部变形, 使 S-S 键长、S-S-S 键角和 S-S-S-S 扭角发生变化, 而使实验对称性降低. 考虑  $p\pi$  电子对排斥作用、对扭角进行正负组合成环的方法仍不能给出满意的键长、键角、和扭角<sup>[26]</sup>. 因此, 固态硫同溶剂化了的自由硫分子的结构有着一定的差异, 仅考虑单个分子的理论结构倾向于理想的自由硫分子的结构, 尤其在对称性方面, 后者可能具有更高的对称性, 也更能说明分子的结构和性质.

在实验结构测定中,  $S_6$  属椅式结构<sup>[8]</sup>, 理想分子点群为  $D_{3d}$ , 最初估计有船式构象, 但能量较高, 也未有实验报道.  $S_7$  为双脚椅式结构<sup>[9]</sup>, 分子点群为  $C_2$ .  $S_8(\alpha)$  为标准的皇冠型状<sup>[10, 11]</sup>, 分子点群为  $D_{4d}$ .  $S_9$  是  $n < 12$  的  $S_n$  同素异形体中唯一未获得实验结构的硫分子, Steudel 和 Hohl 从光谱推测它应属于

$C_2$  点群<sup>[12, 21]</sup>. 从它的多种构象推测和能量计算, Steudel 和 Hohl 的构象是最稳定的.  $S_{10}$  环的理想分子点群属  $D_{5d}$ , 与实验点群  $D_2$  有较大偏差, 但比  $D_{5d}$  构象更稳定<sup>[13]</sup>. 沿  $S_{11}$  环的空洞方向透视, 其结构图似甲壳虫, 实验构象具有  $C_2$  对称性<sup>[14]</sup>.  $S_{12}$  属六角星, 实验测得有高对称性  $D_{3d}$  点群<sup>[15]</sup>, 联想到  $S_6$ 、 $S_8(\alpha)$  和  $S_{10}$  环的对称性, Raghavachari 等提出  $D_{6d}$  的构象<sup>[23]</sup>, 但还没有实验验证. 优化结果表明,  $D_{6d}$  环较大, S-S 键长较  $D_{3d}$  环的长, 共价键较弱, 而应予舍弃. 从空洞方向垂直透视  $S_{13}$ , 似变形六角星, 相当于在  $S_{12}$  六角星的一角背侧加入一硫原子, 使对称性降低为  $C_2$  群<sup>[16]</sup>. Steudel 最近完成  $S_{14}$  的晶体结构的测定<sup>[17]</sup>, 单晶结构属三斜晶系,  $P\bar{1}$  对称性; 分子对称性近似为  $C_s$  点群<sup>[26]</sup>. 根据实验结构, 我们设计了准确的  $C_s$  点群分子, 具有笼性结构特征,  $C_s$  镜面穿过  $S_1$ 、 $S_8$  两原子.  $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$  也属于有着笼形结构特点的分子, 是  $S_{18}$  的两种变体, 在环中的 M 镜面方向的投影图似 '龙'; 又因  $S_{18}(\alpha)$  的  $S_1$  和  $S_{10}$  两原子在环中的 M 镜面投影方向呈抬头卷尾态势, 对应的  $S_{18}(\beta)$  呈低头翘尾态势. 二者的结构差异较为微妙, 实验分子点群一直未能与理论达成一致,  $C_{2v}$  和  $C_4$  对称性源自文献 [11, 27], Schmidt 和 Debaerdemaeker 在结构测定的讨论中提出了不确定结论<sup>[19]</sup>.  $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$  分别为正交和单斜晶系, 空间群分别为  $P2_12_12_1$  和  $P2_1/n$ , 分子的  $2/m$  对称性未推出分子的  $C_{2h}$  群结果. Kao 和 Allinger 则从理论上推测  $S_{18}(\alpha)$  为  $C_{2h}$  群<sup>[20]</sup>, 否定了  $C_{2v}$  的结论,  $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$  的几种构象的稳定性相差不大, 难以确定谁是与实验构象相吻合的结构, 认为这是对硫化学工作者的挑战, 至今未有突破. 我们成功地在分子设计中找到了标准的  $C_{2h}$  群 '龙' 型结构, 并对实验构象进行修正, 借理论计算, 推断二者有相同的稳定性, 确属  $S_{18}$  的两种变体.  $S_{20}$  属对称性较高的十字形结构, 变体更为复杂, 由于环增大, 不利于稳定, 四个部位的 S 原子向里扭曲. 空间群为  $pbcn$ <sup>[19]</sup>, 考虑到 S 原子的未成键价电子的排斥作用, 理论上较为支持实验得出的  $D_2$  群的结论. 但从实验结构图中部分键长和键角的微小差异判断, 我们认为它应有  $D_4$  的对称性.

各环型硫分子的实验构型和理论计算的分子对称性见图 1. 计算应用 GAUSSIAN98-GV 程序在 Star/PIII-450/LINUX 计算机上完成.

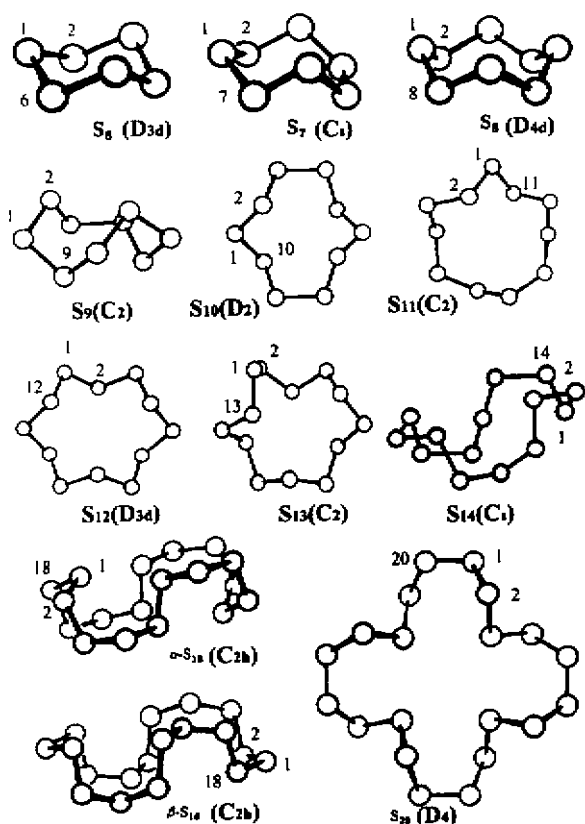


图 1 各环型硫分子的实验构型和理论计算的分子对称性

Fig. 1 Different molecular structures of cyclic sulfur

### 3 结果与讨论

#### 3.1 优化构型

硫原子的价壳层包含有  $3s3p3d$  轨道,  $S-S$  有较强的共价键特征, 采用极化基 RHF/6-311G\* 方可获得满意的结果. 对所有环的结构优化计算都支持这一结论: 当进一步用极化基 6-311G\*\* 和扩散基 6-311+G\*\* 计算时, 键长几乎没有改善. 在  $S-S$  共价成键中, 硫环是电中性的, 用极化基 RHF/6-311G\* 计算较为合理. 若采用非极化基 6-311G 计算, 所得键长普遍长  $0.015 \text{ \AA}$ ; 以  $S_8$  为例,  $S-S$  键长为  $2.205 \text{ \AA}$ ,  $S-S-S$  键角  $105.88^\circ$ ,  $S-S-S-S$  扭角为  $87.7^\circ$ , 与实验值有较大的偏差. BLYP/B3LYP/6-311G\* 方法计算结果有较大改进,  $S-S$  键长为  $2.110 \text{ \AA}$ ,  $S-S-S$  键角  $109.23^\circ$ ,  $S-S-S-S$  扭角为  $97.40^\circ$ , 与实验值的偏差缩小. 相比之下, 在 RHF/MP2/6-311G\* 水平上, 硫的各种同素异形体的几何优化构型与实验结果最为吻合, 见表

1, 尤其是 MP2/6-311G\* 计算的键角吻合得相当好, 处在  $106^\circ$  附近, 说明硫环中相距在  $3 \sim 5 \text{ \AA}$ ,  $sp^3$  不等性杂化轨道的未成键孤对电子间存在弱相互作用, 微扰校正能较好地改进分子构象, 但键长明显不如 RHF/6-311G\*.

表 1 用不同方法优化  $S_8$  硫环的结果比较  
Fig. 1 The comparison of the various optimization methods with cyclic sulfur  $S_8$

Method	RHF/6-311G	RHF/6-311G*	RHF/6-311G**	MP2/6-311G*
$B/\text{\AA}^a$	2.206	2.069	2.069	2.074
$A/^\circ)^b$	106.26	107.46	107.46	108.53
$D/^\circ)^c$	100.75	99.39	99.39	98.12
$E/\text{a. u.}$	-3179.9795	-3180.2520	-3180.2520	-3181.2613
Method	BLYP/6-311G*	B3LYP/6-311G*	Ref. [ 23 ]	Experiment
$B/\text{\AA}$	2.120	2.110	2.052	2.055
$A/^\circ)$	105.23	109.07	107.10	108.2
$D/^\circ)$	101.86	97.46	99.80	98.5
$E/\text{a. u.}$	-3150.3053	-3185.7457	-3181.0517	—

a.  $B$  = bond length. b.  $A$  = bond angle. c.  $D$  = dihedral angle.

$S_6$ 、 $S_8$ 、 $S_{10}$  等偶数小环体系的优化构象与实验构象都很吻合, 大环体系的扭角与实验值有较大的偏差, 计算值都高于实验值, 是计算允许的, 如  $S_{18}$  ( $\alpha$ )、 $S_{18}$  ( $\beta$ )。而  $S_{12}$ 、 $S_{14}$ 、 $S_{20}$  ( $D_4$ ) 却吻合较好, 见表 2.  $S_7$ 、 $S_9$ 、 $S_{11}$ 、 $S_{13}$  等奇数硫环的个别扭角与实验值偏差更大, 与实验构象中的张力, 以及环中存在一偏离普通  $S-S$  键长的键有关, 见表 2. 计算键长普遍略大于实验键长, 可能是单个自由硫分子的结构与固态硫有着一定差异的缘故, 理论结构倾向于理想的自由硫分子结构, 固态硫分子间受范德华力的影响, 会减小  $S-S$  键长, 同时  $S-S-S$  键有典型的角形配位特点, 硫分子环的伸展受到其它硫分子的空间位阻而扭变, 通常会改变二面体角. 即使如此, 优化的分子构象却比 Raghavachari 等在 HF/3-21G\* 水平上的定量结果有明显的改进<sup>[23]</sup>, 主要是分子模型和结构参数更接近实验.

每种硫都可能存在多种同质异像体, 其中最稳定的就是实验构象, 从环的结构优化计算得到的构型图(图 1)可见, 分子构象与实验结构完全相同, 只是键参数偏差. 所选定的分子模型是各硫环中稳定的同质异像体. 其  $S-S$  键长、 $S-S-S$  键角和  $S-S-S-S$  扭角的优化值和实验值列于表 2 中.

表2 RHF/6-311G \* 计算水平上  $S_6 \sim S_{20}$  的几何优化键参数Table 2 The geometrical parameter of optimization for  $S_6 \sim S_{20}$  calculated at the RHF/6-311G \* level

$S_x$	Para. <sup>a</sup>	Value	Expt. <sup>b</sup>	$S_x$	Para.	Value	Expt.	$S_x$	Para.	Value	Expt.	
$S_6$	$R(1, 2)$	2.0783	2.068	$S_{10}$	$R(1, 2)$	2.0653	2.048	$S_{20}$	$R(1, 2)$	2.0723	2.037	
	$A(1, 2, 3)$	102.78	102.6		$R(2, 3)$	2.0871	2.074		$D_2$	$R(2, 3)$	2.0709	2.043
	$D(1, 2, 3, 4)$	73.47	73.8		$R(3, 4)$	2.0621	2.035		$R(3, 4)$	2.0708	2.059	
$S_8$	$R(1, 2)$	2.0694	2.055	$A(10, 1, 2)$	110.23	110.2	$R(5, 6)$	2.0705	2.047			
	$A(1, 2, 3)$	107.46	108.2	$A(1, 2, 3)$	104.74	103.4	$A(1, 2, 3)$	105.69	106.3			
	$D(1, 2, 3, 4)$	99.39	98.5	$A(2, 3, 4)$	106.12	107.1	$A(2, 3, 4)$	106.68	106.3			
$S_7$	$R(1, 2)$	2.0684	2.048	$D(10, 1, 2, 3)$	79.17	78.6	$A(3, 4, 5)$	105.69	106.9			
	$R(2, 3)$	2.0856	2.099	$D(1, 2, 3, 4)$	-123.86	-122.6	$A(4, 5, 6)$	106.83	107.5			
	$R(3, 4)$	2.0382	1.998	$D(2, 3, 4, 5)$	77.34	76.1	$A(9, 10, 11)$	106.83	104.6			
	$R(4, 5)$	2.1536	2.175	$S_{20}$	$R(1, 2)$	2.0723	2.037	$D(1, 2, 3, 4)$	86.42	83.1		
	$A(7, 1, 2)$	109.97	105.0		$D_4^c$	$R(2, 3)$	2.0709	2.043	$D(2, 3, 4, 5)$	86.41	87.8	
	$A(1, 2, 3)$	105.90	102.1	$R(5, 6)$		2.0704	2.047	$D(3, 4, 5, 6)$	90.83	88.5		
	$A(2, 3, 4)$	103.44	105.3	$A(1, 2, 3)$	105.69	106.3	$D(4, 5, 6, 7)$	-87.68	-83.8			
	$A(3, 4, 5)$	106.27	107.4	$A(2, 3, 4)$	106.67	106.3	$D(8, 9, 10, 11)$	90.84	83.8			
	$D(7, 1, 2, 3)$	-104.04	-107.8	$A(4, 5, 6)$	106.83	107.5	$S_{13}$	$R(1, 2)$	2.0761	2.095		
	$D(1, 2, 3, 4)$	77.18	76.7	$D(1, 2, 3, 4)$	86.40	83.1		$R(2, 3)$	2.0686	1.995		
$D(2, 3, 4, 5)$	80.44	83.2	$D(3, 4, 5, 6)$	90.83	87.8	$R(3, 4)$		2.0744	2.074			
$S_9^d$	$R(1, 2)$	2.0735	2.057 <sup>d</sup>	$D(4, 5, 6, 7)$	-87.67	-88.5		$R(4, 5)$	2.0689	2.043		
	$R(2, 3)$	2.0614	2.044	$S_{11}$	$R(1, 2)$	2.0724		2.052	$R(5, 6)$	2.0734	2.058	
	$R(3, 4)$	2.0865	2.070		$R(2, 3)$	2.0706		2.062	$R(6, 7)$	2.0733	2.053	
	$R(4, 5)$	2.075	2.058		$R(3, 4)$	2.0665		2.044	$R(7, 8)$	2.0719	2.053	
	$R(5, 6)$	2.0762	2.058		$R(4, 5)$	2.0774		2.067	$A(13, 1, 2)$	110.35	109	
	$A(9, 1, 2)$	105.02	104.3		$R(5, 6)$	2.0612		2.036	$A(1, 2, 3)$	109.33	108	
	$A(1, 2, 3)$	109.50	108.5		$R(6, 7)$	2.1147		2.094	$A(2, 3, 4)$	103.19	103	
	$A(2, 3, 4)$	108.06	107.2		$A(11, 1, 2)$	103.96	103.6	$A(3, 4, 5)$	105.66	105		
	$A(3, 4, 5)$	106.77	105.9		$A(1, 2, 3)$	106.44	104.6	$A(4, 5, 6)$	107.38	106		
	$A(4, 5, 6)$	107.19	106.8		$A(2, 3, 4)$	107.27	105.5	$A(5, 6, 7)$	108.19	106		
$D(9, 1, 2, 3)$	74.68	75.3	$A(3, 4, 5)$		108.42	107.0	$A(6, 7, 8)$	108.79	107			
$D(1, 2, 3, 4)$	-76.15	-76.4	$A(4, 5, 6)$	108.31	107.8	$D(13, 1, 2, 3)$	-50.12	-30				
$D(2, 3, 4, 5)$	-61.45	-61.7	$A(5, 6, 7)$	104.93	107.1	$D(1, 2, 3, 4)$	-61.97	-74				
$D(3, 4, 5, 6)$	115.00	115.4	$D(11, 1, 2, 3)$	91.49	91.1	$D(2, 3, 4, 5)$	104.50	114				
$D(4, 5, 6, 7)$	-88.21	-88.0	$D(1, 2, 3, 4)$	-69.53	-71.3	$D(3, 4, 5, 6)$	87.34	90				
$S_{12}$	$R(1, 2)$	2.071	2.052	$D(2, 3, 4, 5)$	-80.75	-82.6	$D(4, 5, 6, 7)$	-78.78	-82			
	$A(12, 1, 2)$	106.96	106.0	$D(3, 4, 5, 6)$	108.75	115.7	$D(5, 6, 7, 8)$	-95.92	-94			
	$A(1, 2, 3)$	107.05	107.2	$D(4, 5, 6, 7)$	-103.17	-103.4	$D(6, 7, 8, 9)$	86.09	87			
	$D(1, 2, 3, 4)$	87.42	88.0	$D(5, 6, 7, 8)$	147.74	138.8						

续表 2.

$S_x$	Para. <sup>a</sup>	Value	Expt. <sup>b</sup>	$S_x$	Para.	Value	Expt.	$S_x$	Para.	Value	Expt.		
$S_{14}$	$R(1\ 2)$	2.0692	2.0513	$S_{18}$	$R(1\ 2)$	2.0721	2.061	$S_{18}$	$R(1\ 2)$	2.0717	2.088		
	$R(2\ 3)$	2.0694	2.0543		$\alpha$	$R(2\ 3)$	2.0718		2.053	$\beta$	$R(2\ 3)$	2.0776	2.010
	$R(3\ 4)$	2.0750	2.0614		$R(3\ 4)$	2.0697	2.054		$R(3\ 4)$	2.0683	2.070		
	$R(4\ 5)$	2.0735	2.0504		$R(4\ 5)$	2.0723	2.055		$R(4\ 5)$	2.0675	2.054		
	$R(5\ 6)$	2.0679	2.0474		$R(5\ 6)$	2.0763	2.059		$R(5\ 6)$	2.0715	2.082		
	$R(6\ 7)$	2.0725	2.0564		$A(1\ 2\ 3)$	106.88	105.8		$A(1\ 2\ 3)$	106.94	106.1		
	$R(7\ 8)$	2.0708	2.0473		$A(2\ 3\ 4)$	108.00	107.4		$A(2\ 3\ 4)$	106.21	105.2		
	$A(1\ 2\ 3)$	107.89	107.82		$A(3\ 4\ 5)$	105.44	105.9		$A(3\ 4\ 5)$	106.21	104.5		
	$A(2\ 3\ 4)$	105.26	104.42		$A(4\ 5\ 6)$	105.15	104.0		$A(4\ 5\ 6)$	107.38	107.2		
	$A(3\ 4\ 5)$	105.36	104.02		$A(9\ 10\ 11)$	107.51	106.2		$A(9\ 10\ 11)$	109.16	109.3		
	$A(4\ 5\ 6)$	105.10	104.95		$D(1\ 2\ 3\ 4)$	88.37	87.5		$D(1\ 2\ 3\ 4)$	-103.22	-83.4		
	$A(5\ 6\ 7)$	107.97	108.32		$D(2\ 3\ 4\ 5)$	-86.90	-81.0		$D(2\ 3\ 4\ 5)$	-95.9	-87.8		
	$A(6\ 7\ 8)$	107.83	106.95		$D(3\ 4\ 5\ 6)$	101.56	86.1		$D(3\ 4\ 5\ 6)$	78.52	79.8		
	$A(7\ 8\ 9)$	109.01	109.32		$D(4\ 5\ 6\ 7)$	99.77	84.3		$D(4\ 5\ 6\ 7)$	70.21	77.2		
$D(1\ 2\ 3\ 4)$	80.58	72.52	$D(8\ 9\ 10\ 11)$	86.22	84.2	$D(8\ 9\ 10\ 11)$	101.91	83.5					
$D(2\ 3\ 4\ 5)$	-101.89	-100.82											
$D(3\ 4\ 5\ 6)$	-101.06	-94.92											
$D(4\ 5\ 6\ 7)$	80.07	82.72											
$D(5\ 6\ 7\ 8)$	101.76	107.12											
$D(6\ 7\ 8\ 9)$	-105.28	-100.72											

a.  $R$  = bond length(Å),  $A$  = bond angle,  $D$  = dihedral angle, Para. = the types of bonds parameters. Atom numbering is given in the figures.

b. Expt. = Experimental geometry<sup>[8-19]</sup>. c.  $S_{20}(D_4)$  expt. data are the same as  $S_{20}(D_2)$ , where are no average values.

d. The data in the Expt. column of  $S_9$  are the results of HF/3-21G\* calculated by Raghavachari<sup>[23]</sup>.

### 3.2 分子构象的稳定性

通过比较 S-S 键的相对成键能和总能,可确定分子构象的稳定性.为使能量计算更精确,我们计算了  $S_6$ 、 $S_7$  和  $S_8$  等部分环的 MP2、MP3 和 MP4 单重态微扰校正能,见表 3. MP2 微扰校正能( $E_{MP2}$ )对 RHF 总能量有较大的改进.但就每个硫原子的 MP2、MP3 和 MP4 微扰校正能之和的平均值( $(E_{MP2} + E_{MP3} + E_{MP4})/n$ )比较而言,彼此相差不大(不足 0.001 Hartree),属能量误差范围,不影响分子相对

稳定性的讨论.考虑  $S_9$  以上的较大体系的 MP2 微扰校正计算的困难,本工作仍采用 RHF/6-311G\* 进行计算和讨论.

选择单个硫原子为参考态,其  $3s^2 3p^2 3p^1 3p^1 3d^0$  组态的 UHF/6-311G\* 能量  $E(S) = -397.4983$  a. u. 为参考态能,作为定量比较各硫环之间的相对稳定性的标准.其意义是:当硫环的硫原子相距无穷远时,即没有成键,它的总能量应等于环中的硫原子数乘以  $E(S)$ ;当考虑各原子之间的成键时,环分子的

表 3 MP2/MP3/MP4/6-311G\* 计算水平上  $S_6$ 、 $S_7$ 、 $S_8$  的能量  
Table 3 The energies (Hartree) of  $S_6$ 、 $S_7$ 、 $S_8$  at MP2/MP3/MP4/6-311G\* level

Molecules	$E_{RHF}$	$E_{MP2}$	$E_{MP3}$	$E_{MP4}$	$(E_{MP2} + E_{MP3} + E_{MP4})/n^*$
$S_6$	-2385.1817	-0.7512	-0.05560	-0.00990	-0.1361
$S_7$	-2782.7073	-0.8834	-0.06131	-0.01215	-0.1367
$S_8$	-3180.2520	-1.0089	-0.07108	-0.01394	-0.1367

\*  $n$  is the number of the S atoms in ring molecules.

总能量与没有成键时的能量差,即相对能量( $E_R$ )则可定义为体系的化学成键稳定化能. 其值越低,环越稳定. 进一步将该能量值除以各硫环的 S-S 键数,得到各环的单个 S-S 键的相对成键能. 其值越低, S-S 键越强. 从表 4 可见,各硫环的 S-S 相对成键能  $E_R/n$  都很接近,都属于稳定的体系,理论优化的环构型是正确的. 比较而言,  $S_8$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{14}$ 、 $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$  和  $S_{20}$  具有较高的稳定性,偶数硫原子环的稳定化能较奇数环低,因而较稳定. 这一结论与分子结构的实际是吻合的.  $S_7$ 、 $S_9$ 、 $S_{11}$  和  $S_{13}$  环都有一较长的 S-S 键,分别为 2.175、2.0865、2.094 和 2.095 Å ( $S_9$  为计算值),比普通 S-S 键的键长 2.05 Å 长约 0.04 Å,其中  $S_7$  达到 2.175 Å,该 S-S 键最易断裂,  $S_7$  环最不稳定. 此外, S-S-S 键角偏离平均值  $106^\circ$  会引起键张力,偏离越大越不稳定. 由此可见,环越大张力越小,越接近稳定的链式硫.

$S_{18}$  的两种变体  $S_{18}(\alpha)$  和  $S_{18}(\beta)$  的能量相近,相对能量与稳定性高的  $S_8$ 、 $S_{12}$  环接近,属稳定的分子构型,淬火时不存在竞争生成,合成主要靠条件控

制. 在分子骨架不变的条件下,  $S_{20}$  的对称性由  $D_2$  变为  $D_4$ ,总能量几乎不变,从理论上推测  $S_{20}$  有  $D_4$  点群的物相.

由偶极矩可见,除  $S_7$ 、 $S_9$ 、 $S_{11}$ 、 $S_{13}$  和  $S_{14}$  有偶极矩外,其余环分子的偶极矩都为零. 即都属于非极性或极性较小的分子,这一结果符合硫分子不溶于水等强极性溶剂,易溶于  $CS_2$  等非极性有机溶剂的实验结论.  $S_{11}$ 、 $S_{13}$  和  $S_{14}$  有较小的偶极矩,体现在它们适度地溶于  $CHCl_3$ 、 $CH_2Cl_2$  等极性较小的有机溶剂<sup>[17,34]</sup>. 说明大多数硫环的分子构型具有两对称元素交于一点的较高对称性特征. 偶数硫环都属于带与主轴垂直的镜面,整个环都保持较小的极化度,使环分子的堆积受到较小的环变形,环稳定,而奇数硫环的对称性都较低,分子有较大变形度,环也就不稳定.  $S_7$  环的偶极矩最大,最不稳定. 但随环变大,变形性也减小,稳定性增加.  $S_{13}$ 、 $S_{14}$  环的偶极矩接近零,稳定性增加. 由此可见,偶极矩分析与能量分析趋于一致,所选择的实验构型和设计的理论模型是合理的.

表 4 各环型硫分子的 RHF 总能、相对能 ( $E_R$ ) 和偶极矩 (Debye)  
Table 4 The total RHF energy, relative energy ( $E_R$ ) (a. u.) and dipole moments (Debye) for several ring types of sulfuric molecules

Mol.	$S_6$	$S_7$	$S_8$	$S_9$	$S_{10}$	$S_{11}$
Group	$D_{3d}$	$C_s$	$D_{4d}$	$C_2$	$D_2$	$C_2$
$E_{RHF}$	-2385.1817	-2782.7082	-3180.2520	-3577.7746	-3975.3070	-4372.8380
$E_R^a$	-0.1918	-0.2199	-0.2654	-0.2897	-0.3238	-0.3565
$E_R/n'^b$	-0.0320	-0.0314	-0.0332	-0.0322	-0.0324	-0.0324
$E_{RR}/n'^c$	4.7302	6.2790	1.5907	4.1860	3.6837	3.6520
Moments	0.0	0.381	0.0	0.200	0.0	0.268
Mol.	$S_{12}$	$S_{13}$	$S_{14}$	$S_{18}(\alpha)$	$S_{18}(\beta)$	$S_{20}(D_4)^d$
Group	$D_{3d}$	$C_2$	$C_s$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$D_4$
$E_{RHF}$	-4770.3825	-5167.9037	-5565.4408	-7155.5699	-7155.5681	-7950.6414
$E_R$	-0.4026	-0.4255	-0.4646	-0.6001	-0.5983	-0.6750
$E_R/n'$	-0.0336	-0.0327	-0.0332	-0.0333	-0.0332	-0.0338
$E_{RR}/n'$	0.5023	2.8883	1.6325	1.2139	1.5070	0.0
Moments	0.0	0.029	0.080	0.0	0.0	0.0

- a. The energy of reference state is defined as the energy of a single S atom ( $E(s) = -397.4983$  a. u.). The calculating method of the relative energies ( $E_R$ ) of cyclic sulfur:  $E_R = E_{RHF} - [n \times E(s)]$ .
- b.  $E_R/n' = \{E_{RHF} - [n \times E(s)]\}/n'$ , where  $n$  and  $n'$  are the number of the S atoms and S-S bonds in ring molecules respectively.
- c.  $E_{RR}/n' = E_R/n'(S_i) - E_R/n'(S_{20})$  (kJ/mol).
- d. Those values of  $S_{20}(D_2)$  are the same as  $S_{20}(D_4)$ .

### 3.3 电子结构与化学活性

各硫环的总电荷计算值完全为零,各硫原子的电荷计算值接近零或很小,各S-S键的共轭相互作用 $\pi$ 键键级很小,几乎完全为 $\sigma$ 单键,各硫环的 $\sigma$ 单键键级接近.各硫环分子的HOMO轨道能量值大都在0.37 Hartree,较LUMO的能量高0.41 Hartree,见表5.通常HOMO的能量越低,其轨道的相对电负性值越高,反之亦然.HOMO轨道电负性值越低,该轨道越易失去电子;LUMO的电负性越高,越易得到电子.由此可见,硫失电子的化学反应活性较弱,只有在与电负性很高的F、O作用时,才表现出失电子特性;在特殊条件下, $S_6$ 、 $S_8$ 环中自身的两原子相联可分别形成稳定性较差的聚阳离子 $S_6^{2+}$ 、 $S_8^{2+}$ ,或与硫族原子Te形成稳定性较差的聚阳离子 $S_3Te_3^{2+}$ [5].LUMO轨道能量值约在-0.035Hartree,其值较低,因而得电子的能力也较弱.但在强碱性条件下,环可发生断裂形成多硫阴离子 $S_n^{2-}$ .由于HOMO和LUMO的能级差较大,HOMO电子不能激发到LUMO,即LUMO不能成为占据轨道,就不能实现失电子的反应活性,而表现出一定的化学稳定性.以 $S_8$ 的能级差最大,而最稳定.这与正交 $S_8$ 硫环是单质硫的主要存在形式是相符的.在常态下,硫环温和的化学反应活性使硫化物的制备易于控制,被广泛应用于高分子半导体材料,生化制药,超分子电子给体,聚阴离子型材料等多领域.同时,其常态下的化学稳定性也是固态硫的物理应用基础.

### 3.4 环分子的振动频率与对称性

为讨论分子构象与振动频率之间的关系,选择RHF/6-311G\*基组,计算具有红外和拉曼活性的振

动频率. $S_6$ 、 $S_8$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$ 、 $S_{20}$ 等较高对称性偶数硫环的大部分振动态具有红外和拉曼活性的选择唯一性; $S_7$ 、 $S_9$ 、 $S_{11}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{14}$ 等低对称性硫环的振动态既是红外活性又是拉曼活性的; $D_n$ 群的 $S_{10}$ 和 $S_{20}$ 硫环的振动态有些符合选择唯一性,有些则具有红外拉曼的双重活性.零点能随硫原子数增多而增大.表6列出了各体系振动态的红外拉曼活性和零点能.实验光谱的波段范围可大致分为:低于 $100\text{ cm}^{-1}$ 的硫晶体晶格振动区, $100\sim 350\text{ cm}^{-1}$ 的S-S-S或S-S-S-S形成的环摆动和弯曲振动区; $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 内的S-S伸展振动组合区.理论计算证实, $170$ 、 $280$ 和 $500\text{ cm}^{-1}$ 附近有三处振动吸收最强峰位,是硫环的特征吸收峰.经振动的简正坐标分析,并对环振动进行分解,它们的振动方式分别归属于环的S-S-S摇摆振动、S-S-S或S-S-S-S-S的摇摆和弯曲振动组合,以及S-S伸展振动,并分别与实验值 $180$ 、 $255$ 和 $465\text{ cm}^{-1}$ 相对应.计算频率偏离实验值大约 $10\sim 30\text{ cm}^{-1}$ .其中 $180$ 、 $280\text{ cm}^{-1}$ 附近弯曲振动态有着红外拉曼双重活性.较高对称性的偶数环在 $500\text{ cm}^{-1}$ 附近的伸展振动大多只有拉曼活性,存在较少但吸收强的红外活性振动态,归属于非全对称性振动,仅低对称性的奇数硫环具有拉曼和红外双重活性.由高对称性环的全对称振动峰在红外光谱中不出现,可判断理论分子构象是否符合实验光谱.理论和实验都表明, $S_6$ 、 $S_8$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$ 、 $S_{20}$ 等偶数硫环较少的S-S伸展振动态红外吸收峰,属较高对称性分子. $S_7$ 、 $S_9$ 、 $S_{11}$ 、 $S_{13}$ 、 $S_{14}$ 等奇数硫环的S-S伸展振动态红外吸收峰增多,属低对称性分子(表7).

表5 HOMO和LUMO的轨道对称性和能级

Table 5 The orbital symmetries and energy of HOMO and LUMO

Molecules		$S_6$	$S_7$	$S_8$	$S_9$	$S_{10}$	$S_{11}$
HOMO	Sym.	$A_{1g}$	$A''$	$A_1$	A	$B_2$	A
	E/a. u.	-0.3660	-0.3577	-0.3855	-0.3603	-0.3582	-0.3640
LUMO	Sym.	$E_g$	$A'$	$E_3$	B	A	B
	E/a. u.	0.0417	0.0421	0.0441	0.0414	0.0382	0.0331
Molecules		$S_{12}$	$S_{13}$	$S_{14}$	$S_{18}(\alpha)$	$S_{18}(\beta)$	$S_{20}(D_2, D_4)$
HOMO	Sym.	$E_u$	A	$A''$	$B_g$	$A_u$	$B_1, A_2$
	E/a. u.	-0.3721	-0.3616	-0.3700	-0.3698	-0.3703	-0.3772
LUMO	Sym.	$A_{1g}$	A	$A'$	$B_u$	$B_u$	A, $A_1$
	E/a. u.	0.0308	0.0316	0.0271	0.0311	0.0257	0.0308

表6 各环硫分子的振动态对称类型和零点能( ZPE kJ/mol )

Table 6 The symmetry of vibration states and zero point energy ( ZPE , kJ/mol ) of cyclic sulfur

Mol.	F <sup>a</sup>	Vibration states			ZPE/( kJ/mol )	Mol.	F	Vibration states			ZPE/( kJ/mol )
		Infrared	Raman					Infrared	Raman		
S <sub>6</sub>	12	4e <sub>u</sub> a <sub>2u</sub> a <sub>1u</sub> <sup>b</sup>	4e <sub>g</sub> 2a <sub>1g</sub>		26.99	S <sub>12</sub>	30	3a <sub>2u</sub> 10e <sub>u</sub>	10e <sub>g</sub> 3a <sub>1g</sub> 2a <sub>1u</sub> 2a <sub>2g</sub> <sup>c</sup>		55.33
S <sub>7</sub>	15	8a' 7a''	8a' 7a''		30.97	S <sub>13</sub>	33	17a 16b	17a 16b		59.64
S <sub>8</sub>	18	4e <sub>1</sub> b <sub>2</sub> b <sub>1</sub> <sup>c</sup>	4e <sub>2</sub> 6e <sub>3</sub> 2a <sub>1</sub>		36.33	S <sub>14</sub>	36	19a' 17a''	19a' 17a''		64.15
S <sub>9</sub>	21	11a 10b	11a 10b		40.97	S <sub>18</sub> ( α )	48	12a <sub>u</sub> 12b <sub>u</sub>	13a <sub>g</sub> 11b <sub>g</sub>		83.11
S <sub>10</sub>	24	6b <sub>1</sub> 5b <sub>2</sub> 6b <sub>3</sub>	7a 6b <sub>1</sub> 5b <sub>2</sub> 6b <sub>3</sub>		45.41	S <sub>18</sub> ( β )	48	12a <sub>u</sub> 12b <sub>u</sub>	13a <sub>g</sub> 11b <sub>g</sub>		82.74
S <sub>11</sub>	27	14a 13b	14a 13b		50.22	S <sub>20</sub> ( D <sub>4</sub> )	54	6a <sub>2</sub> 26e	7a <sub>1</sub> 7b <sub>1</sub> 8b <sub>2</sub> 26e		92.99

a. F = vibrational freedom. b. a<sub>1u</sub> means the type of vibrational symmetry. c. b<sub>1</sub> , 2a<sub>1u</sub> , 2a<sub>2g</sub> are inactive.

表7 各环硫分子的实验和理论红外频率( cm<sup>-1</sup> )的比较Table 7 The comparison of experimental and calculating IR frequencies( cm<sup>-1</sup> ) of cyclic sulfur

S <sub>x</sub>	Calc. <sup>bd</sup>	Expt. <sup>ad</sup>	A <sup>c</sup>	S <sub>x</sub>	Calc.	Expt.	A	S <sub>x</sub>	Calc.	Expt.	A
S <sub>6</sub>	173.7( 24 )	180s	e <sub>u</sub>	S <sub>7</sub>	140.5( 9 )	146m	a'	S <sub>10</sub>	134.6( 5 )	—	b <sub>3</sub>
	349.5( 100 )	313w - m	a <sub>2u</sub>		191.4( 12 )	180m	a'		152.5( 19 )	—	b <sub>2</sub>
	—	390vw	—		200.3( 34 )	195m	a''		239.0( 20 )	204m - s	b <sub>2</sub>
	506.9( 14 )	467s	e <sub>u</sub>		249.4( 16 )	236s	a'		239.6( 68 )	220s	b <sub>1</sub>
S <sub>8</sub>	207.6( 26 )	191s	e <sub>1</sub>	303.6( 72 )	270s	a'	248.4( 10 )	226sh	b <sub>3</sub>		
	278.3( 100 )	245vs	b <sub>2</sub>	311.2( 10 )	288vw	a''	259.0( 12 )	239vs	b <sub>1</sub>		
	503.3( 1 )	471s	e <sub>1</sub>	—	357vw	—	270.7( 100 )	244sh	b <sub>3</sub>		
S <sub>8</sub> <sup>e</sup>	—	152	—	454.7( 7 )	400vs	a'	497.2( 3 )	456vw	b <sub>2</sub>		
	207.61( 26 )	186s	e <sub>1</sub>	500.4( 1 )	—	a''	500.9( 6 )	—	b <sub>3</sub>		
	—	218	—	501.7( 21 )	463s	a'	523.2( 11 )	482w	b <sub>1</sub>		
	278.3( 100 )	239vs	b <sub>2</sub>	518.0( 4 )	482m	a'	537.7( 3 )	—	b <sub>3</sub>		
	—	437w	191 + 245	526.3( 4 )	—	a''	540.2( 15 )	—	b <sub>2</sub>		
	503.3( 1 )	471s	e <sub>1</sub>	548.0( 100 )	518vs	a'	540.8( 15 )	—	b <sub>1</sub>		
S <sub>12</sub>	523.3vw	—	—	552.8( 2 )	526sh	a''	540.8( 15 )	—	b <sub>1</sub>		
	—	62m	lattice	S <sub>20</sub>	123.5( 3 )	—	E	S <sub>18</sub>	139.3( 10 )	—	b <sub>u</sub>
	—	72m	lattice		197.8( 6 )	—	a <sub>2</sub>		198.6( 12 )	—	b <sub>u</sub>
	172.1( 10 )	165vs	e <sub>u</sub>		238.5( 5 )	—	E		205.8( 14 )	—	a <sub>u</sub>
	280.7( 100 )	253vs	e <sub>u</sub>		282.4( 49 )	252s	E		246.9( 36 )	224w	a <sub>u</sub>
	299.0( 73 )	266vs	a <sub>2u</sub>		282.4( 49 )	260s	E		283.3( 100 )	253s	a <sub>u</sub>
	—	425vw	177 + 253		301.5( 10 )	270m	E		286.2( 75 )	263vs	b <sub>u</sub>
	521.1( 11 )	465m	a <sub>1u</sub>		309.2( 100 )	278m	a <sub>2</sub>		303.0( 47 )	271m	b <sub>u</sub>
	—	705vw	459 + 253		—	423vw	167 + 252		505.3( 5 )	456m	a <sub>u</sub>
	—	830w	447 + 266		509.1( 2 )	460m	E		511.2( 13 )	465s	b <sub>u</sub>
—	870w	447 + 425	515.7( 3 )		—	a <sub>2</sub>	514.9( 5 )		—	a <sub>u</sub>	
—	—	—	520.7( 4 )	—	E	522.6( 8 )	—	b <sub>u</sub>			

a. w : weak , sh : shoulder , vw : very weak , m : middle , s : strong , vs : very strong. b. The data in bracket are the absorbing intensities.

c. Assignment are expressed with the symmetrical types of vibration states. d. Calc : calculating values , Expt : experimental data.

e. The experimental data have been adopted from Ref.[ 31 ].



S-S-S 的弯曲振动是构成频率为  $280\text{ cm}^{-1}$  的重要振动方式, 见图 2(a) 和 (c), 在奇数硫环中的 S-S-S 摇摆振动是构成该频率的另一振动方式, 见图 2(i)。随环的对称性和环的大小不同, 计算值相对于实验值的偏差不同。小环  $S_6$  和  $S_7$  较大多数硫环的  $280\text{ cm}^{-1}$  谱峰位移较大, 分别为  $349.5\text{ cm}^{-1}$  ( $a_{2u}$ ) 和  $303.6\text{ cm}^{-1}$  ( $a'$ ); 对应于实验值  $313\text{ cm}^{-1}$  (IR) 和  $270\text{ cm}^{-1}$  (IR)<sup>[28, 29]</sup>, 偏差约  $30\text{ cm}^{-1}$ 。其余硫环的  $255\text{ cm}^{-1}$  实验平均值与理论值也有相近的偏差。 $S_6$  和  $S_7$  与其余硫环相比, 无论是实验还是理论值都表现出较高波数值, 说明  $S_6$  和  $S_7$  确存在较大的闭环张力, 结构较不稳定。计算考虑跃迁几率的相对大小, 即相对强度。 $S_8$  出现在  $278.3\text{ cm}^{-1}$  ( $b_2$ ) 属最强带, 接近  $245\text{ cm}^{-1}$  (IR) 实验值<sup>[30, 31]</sup>;  $S_9$  出现在  $267.0\text{ cm}^{-1}$  (b)、 $279.9\text{ cm}^{-1}$  (b), 双重活性, Raman 属弱带, IR 属强带, 接近  $248\text{ cm}^{-1}$  (R)、 $251\text{ cm}^{-1}$  (R) 实验值<sup>[12]</sup>;  $S_{10}$  出现在  $270.7\text{ cm}^{-1}$  ( $b_3$ ), 属最强带, 接近  $244\text{ cm}^{-1}$  (IR) 实验值<sup>[32]</sup>;  $S_{11}$  出现在  $268.3\text{ cm}^{-1}$  (b)、 $291.6\text{ cm}^{-1}$  (b), 双重活性, Raman 属弱带, IR 属强带, 接近  $248$  (R)、 $266\text{ cm}^{-1}$  (R) 实验值<sup>[33]</sup>;  $S_{12}$  出现在  $280.7$  ( $e_u$ ) 和  $299.0\text{ cm}^{-1}$  ( $a_{2u}$ ), 属最强带和次强带, 与实验的  $253$  (IR) 和  $266\text{ cm}^{-1}$  (IR) 较接近<sup>[34]</sup>。 $S_{13}$  出现在  $272.1\text{ cm}^{-1}$  (b), 双重活性, Raman 属弱带, IR 属强带, 接近  $246\text{ cm}^{-1}$  (R) 实验值<sup>[33]</sup>;  $S_{14}$  出现在  $266.4\text{ cm}^{-1}$

( $a'$ ) 和  $275.1\text{ cm}^{-1}$  ( $a''$ ) 双重活性, Raman 属弱带, IR 属强带, 接近  $243$  和  $252\text{ cm}^{-1}$  (R) 实验值<sup>[17]</sup>;  $S_{18}$  ( $\alpha$ ) 出现在  $283.3$  ( $a_u$ ) 和  $286.2\text{ cm}^{-1}$  ( $b_u$ ), 属最强带和次强带;  $S_{18}$  ( $\beta$ ) 出现在  $288.0\text{ cm}^{-1}$  ( $a_u$ ), IR 活性, Raman 非活性, 是最强带, 接近  $253$ 、 $263\text{ cm}^{-1}$  (IR) 实验值<sup>[35]</sup>;  $S_{20}$  出现在  $282.4\text{ cm}^{-1}$  (e), 属双重活性的强带, 接近  $260\text{ cm}^{-1}$  (IR) 实验值<sup>[36]</sup>。

另一种被分解出的 S-S-S 摇摆振动和 S-S-S 弯曲振动是构成频率为  $305\text{ cm}^{-1}$  的重要振动方式, 主要出现在奇数环和大环分子中, 见图 2(b, d, f, g, e, j, k)。对应于  $S_9$  的  $325.1\text{ cm}^{-1}$  (a) 次强带, 主要振动方式 (2d), 实验值为  $300\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_{11}$  的  $309.7\text{ cm}^{-1}$  (a) 弱带是红外拉曼双重活性, 实验值为  $286\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_{12}$  的  $299.0\text{ cm}^{-1}$  ( $a_{2u}$ ) 强带为红外活性, 主要振动方式 (2g), 实验值为  $288\text{ cm}^{-1}$  (IR);  $S_{13}$  的  $312.1\text{ cm}^{-1}$  (b) 中强带和  $S_{14}$  的  $297.4\text{ cm}^{-1}$  ( $a'$ ) 弱带都属红外拉曼双重活性, 实验值分别为  $281\text{ cm}^{-1}$  (R) 和  $270\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_{18}$  ( $\alpha$ ) 的  $303.0\text{ cm}^{-1}$  ( $b_u$ ) 属红外活性的中强带, 主要振动方式 (2e, 2f), 实验值为  $271\text{ cm}^{-1}$  (IR);  $S_{18}$  ( $\beta$ ) 的  $301.6\text{ cm}^{-1}$  ( $b_u$ ) 强带的主要振动方式为 (2j), 预测实验峰值将与  $S_{18}$  ( $\alpha$ ) 接近;  $S_{20}$  的  $301.5\text{ cm}^{-1}$  (e) 中强带和  $309.2\text{ cm}^{-1}$  ( $a_2$ ) 最强带的主要振动方式为 (2k), 实验值分别为  $270$  和  $278\text{ cm}^{-1}$  (IR)。

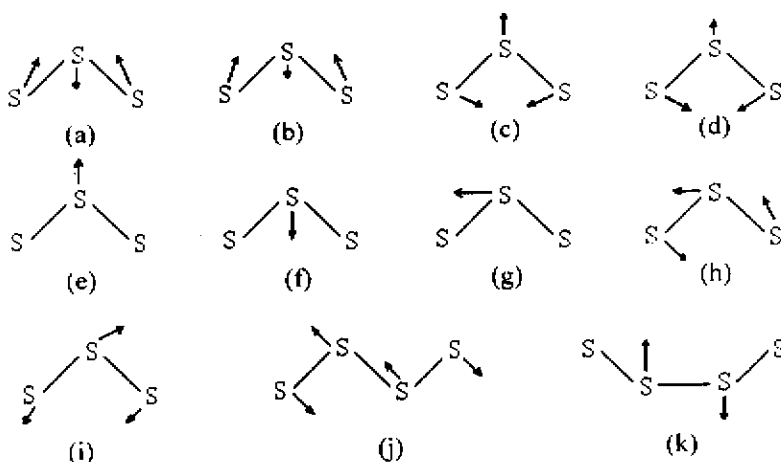


图 2 环硫分子的典型弯曲和摇摆振动方式

a~f. 面内弯曲振动, g~h. 面内摇摆振动, i. 面外摇摆振动, j~k. 包含四原子的面内弯曲振动。

Fig. 2 Typical bending and swing vibrational models of cyclic sulfur

a~f. Bending vibrations. g~h. Swing vibrations. i. Swing vibration

out of plane. j~k. Bending vibrations including four atoms.

在较低波数区  $175\text{ cm}^{-1}$  位置,弱的 S-S-S 组合形成环摆动,见图 2h.  $S_6$  出现在  $173.7\text{ cm}^{-1}$  ( $e_u$ ), 实验值为  $180\text{ cm}^{-1}$  (IR).  $S_7$  出现在  $191.4\text{ cm}^{-1}$  ( $a'$ ) 和  $200.3\text{ cm}^{-1}$  ( $a''$ ), 红外拉曼双重活性, 实验值为  $174$  (R),  $180$  (IR),  $195\text{ cm}^{-1}$  (IR);  $S_8$  在  $168.7\text{ cm}^{-1}$  ( $e_g$ ), 拉曼活性, 实验值为  $160\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_9$  出现在  $169.0$  (a),  $195.6\text{ cm}^{-1}$  (a), 实验值为  $167$  (R),  $181\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_{10}$  出现在  $182.3\text{ cm}^{-1}$  (a), 实验值为  $178\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_{11}$  出现在  $173.9$ 、 $193.0\text{ cm}^{-1}$  (a), 实验值为  $169$ 、 $178\text{ cm}^{-1}$  (R).  $S_{12}$  出现在  $172.1\text{ cm}^{-1}$  ( $e_u$ ), 实验值为  $165\text{ cm}^{-1}$  (IR).  $S_{13}$  出现在  $186.8\text{ cm}^{-1}$  (b), 实验值为  $174\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_{14}$  在  $179.2$  ( $a''$ ),  $183.7\text{ cm}^{-1}$  ( $a'$ ), 实验值为  $163$  (R),  $177\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_{18}(\alpha)$  出现在  $182.0\text{ cm}^{-1}$  ( $b_g$ ),  $S_{18}(\beta)$  出现在  $187.8\text{ cm}^{-1}$  ( $b_u$ ), 实验值为  $166\text{ cm}^{-1}$  (R);  $S_{20}$  出现在  $190.0\text{ cm}^{-1}$  ( $a_1$ ), 实验值为  $167\text{ cm}^{-1}$  (R). 它们属中强带, 部分属弱带, 其中低对称性分子的峰位既是红外活性又是拉曼活性, 组合成环的对称摇摆振动. 无论振动峰位还是振动强度都与实验光谱相对应.

把最强峰位置同实验远红外和拉曼光谱比较, 可对一些强峰之间的弱峰进行指认, 见表 7~8. 低对称性  $C_2$  和  $C_s$  群的奇数硫环的振动简并度被消除, 出现的谱峰较多, 所有的振动峰都是红外拉曼双重活性的, 与实验吻合得较好, 计算结构符合实验光谱.  $S_6$ 、 $S_8$  和  $S_{12}$  的计算谱峰能与实验峰值一一对应, 存在简并态, 具有较高的分子对称性.  $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$ 、 $S_{20}$  的振动峰部分红外活性, 部分拉曼活性, 与实验吻合, 尤其与拉曼光谱吻合得很好, 计算结构的对称性符合实验光谱. 当振动自由度增大, 随环中能量相近的 S-S-S 或 S-S-S-S 振动方式的出现, 振动峰会相互作用产生费米共振带、合频、倍频. 如  $400\sim 450\text{ cm}^{-1}$  的谱带是计算中没有的谱峰, 实

验在归属这些峰位时较为盲从. 从理论上则可进一步确定它们是  $175$  和  $255\text{ cm}^{-1}$  两处的强吸收带的合频. 见表 7~8. 计算还表明, 伸展振动区的相近峰位较多, 发生费米共振吸收的可能性极大, 生成的部分谱带将移向低波数, 形成  $400\sim 450\text{ cm}^{-1}$  的多重带. 值得一提的是, 理论计算是单分子硫环的振动吸收, 与晶体的实验光谱有所不同, 主要是晶体存在晶格振动, 它们的振动峰也出现在低波数的远红外区. 但通过比较, 可区分实验振动光谱中的分子振动峰和晶格振动峰. 此外, 晶体中各硫分子的原子间距很小, 大约  $3.30\sim 3.80\text{ \AA}$ , 存在较强的分子间力, 对分子的振动吸收有明显的微扰作用, 这也是实验频率不可能与单分子理论值完全相同的原因. 实验光谱中振动峰位移由此可得到解释, 见表 7~8. Hohl 用扩展因子法对  $S_6$ 、 $S_8$ 、 $S_{12}$  三体系的修正较好地符合实验值<sup>[21]</sup>. 限于讨论实验谱峰性质, 在此不作统计偏差的校正处理.

## 4 结 论

1. RHF/6-311G\* 对环硫分子的基态结构优化构象最接近实验构型. 较以前的报道有较大改进.
2. 比较上述得到的各硫环单个 S-S 键的相对平均键能.  $S_8$ 、 $S_{12}$ 、 $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$  和  $S_{20}$  的值较低, 断裂 S-S 键所需能量相对较高. 在小的硫环分子中, 以  $S_8$  的 S-S 键相对平均键能最大, 因而可推测其结构的 S-S-S 键扭曲张力最小, 化学稳定性和热稳定性最高, 与实际相符. 环增大, 平均单个 S-S 键增强, 主要是由于 S-S-S 键闭环会存在扭曲张力, 环增大, 扭曲张力减小, 接近链式硫而趋于稳定, 单个 S-S 键增强.  $S_{18}(\alpha)$  和  $S_{18}(\beta)$  的成环的能量降低值十分接近, 说明这两种变体都同时存在. 且其 S-S 键的平均强度都较高. 在所有的硫环分子中, 奇数硫环的 S-S 键相对较弱, 其  $S_7$  最不稳定.

表 8 各环硫分子的实验和理论拉曼频率的比较

Table 8 The comparison of experimental and calculated Raman frequencies of cyclic sulfur

$S_x$	Calc. <sup>bd</sup>	Expt. <sup>ad</sup>	A <sup>c</sup>	$S_x$	Calc.	Expt.	A	$S_x$	Calc.	Expt.	A
$S_6$	—	84s	lattice	$S_{10}$	—	29(26)	lattice	$S_7$	140.5(3)	—	$a'$
	—	106w	lattice		38.7vw	39(37)	$b_1$		174.4(18)	153s	$a''$
	230.5(15)	203vs	$e_g$		—	51(6)	lattice		191.4(17)	174m	$a'$
	277.4(17)	266s	$a_{1g}$		62.0(6)	73(100)	a		249.4(28)	238vs	$a'$

续表 8.

$S_x$	Calc. <sup>bd</sup>	Expt. <sup>ad</sup>	A <sup>c</sup>	$S_x$	Calc.	Expt.	A	$S_x$	Calc.	Expt.	A	
$S_6$	508.1vw	461vw	$a_{1u}$	$S_{10}$	80.5(3)	85(33)	$b_1$	$S_7$	303.6(4)	274w	$a'$	
	512.9(100)	451s	$a_{1g}$		100.1(8)	100(19)	$a + b_2$		311.2(13)	289w	$a''$	
	524.7(49)	471vs	$e_g$		134.6(3)	131(20)	$b_3$		—	362s	—	
$S_8$	67.0(4)	75s	$e_2$	152.5(2)	155(2)	$b_3$	152.5(2)	155(2)	$b_3$	454.7(95)	402ms	$a'$
	168.7(16)	160s	$e_3$	182.3(16)	178(31)	$a$	—	—	—	462w	$a''$	
	—	206w	—	239.0m	IR <sup>e</sup>	$b_2$	501.7(100)	485s	$a'$			
	231.1(40)	225vs	$a_1$	239.6s	IR	$b_1$	518.0(43)	—	—	515sh	$a''$	
	—	245w	feimi	248.4(2)	231(3)	$b_3$	526.3(24)	520m	$a'$			
	263.3(3)	265w	$e_3$	259.0(18)	243(24)	$b_1$	548.0(33)	—	—	32vs	lattice	
	—	275w	feimi	270.7vs	IR	$b_3$	—	—	—	43vs	lattice	
	—	410m	160 + 245	276.6(11)	255(5)	$a$	48.8(5)	51m	$e_g$			
	505.1(100)	456s	$a_1$	—	403(2)	—	—	62vs	lattice			
	527.7(42)	484vs	$e_2 + e_3$	—	425(18)	178 + 243	—	67s	lattice			
$S_{14}$	36.0(2)	34(23)	$a'$	—	466sh	feimi	—	67s	lattice			
	50.6(5)	47(100)	$a'$	488.7(100)	469(36)	$a$	123.0(14)	128vs	$a_{1g}$			
	59.8(1)	57(36)	$a''$	497.2(9)	481sh	$b_2$	156.7vv	155vv	$a_{1u}$			
	61.0(2)	61(41)	$a'$	$S_{11}$	518.5(5)	487(16)	$a$	—	169w	43 + 128		
	67.1(2)	69(59)	$a''$		530.4vw	—	$b_2$	197.5(11)	177w - m	$e_g$		
	—	79(14)	lattice		539.5(46)	495(6)	$b_3 + a + b_2 + b_1$	—	180vww	128 + 51		
	—	90(23)	lattice	—	33(20)	lattice	—	219vw	—			
	126.1(13)	122(7)	$a'$	—	33(20)	lattice	—	237w	—			
	131.4(1)	128(48)	$a''$	38.4(3)	42(30)	$a$	265.1(3)	243w	$e_g$			
	173.0(6)	153(16)	$a''$	52.1(1)	53(76)	$b$	315.9(8)	288w	$a_{1g}$			
	179.2(8)	163(25)	$a''$	68.6(5)	71(100)	$a$	—	447m	177 + 266			
	183.7(5)	177(11)	$a'$	90.4(3)	85(sh)	$b$	490.8(100)	459s	$a_{1g}$			
	201.0(3)	189(7)	$a''$	111.3(2)	102(7)	$a$	513.8(2)	463vw	$e_g$			
	212.4(14)	198(18)	$a'$	—	110(sh)	—	526.6(53)	—	$e_g$			
	234.9(1)	212(2)	$a''$	139.7(7)	132(19)	$b$	$S_{13}$	99.5(10)	102(31)	$a$		
	254.7(8)	234(23)	$a'$	173.9(18)	169(35)	$a$		—	122(3)	—		
	266.4(1)	IR	$a'$	193.0(9)	178(52)	$a$		140.9(14)	136(37)	$a$		
	266.4(1)	243(5)	$a'$	216.3(8)	201(4)	$b$		173.1(5)	162(8)	$a$		
	275.1(2)	IR	$a''$	232.3(5)	221(13)	$a$		186.8(18)	174(32)	$b$		
	275.1(2)	252(2)	$a''$	251.4(3)	248(3)	$a$		204(14)	191(14)	$a$		
288.7m	IR	$a'$	268.3(100)	IR	$b$	215.8(8)		202(19)	$b$			
297.4(7)	270(7)	$a'$	291.6(2)	266(2)	$b$	254.7(2)		222(4)	$a$			
—	444(11)	198 + 243	309.6(7)	286(3)	$a$	272.1s		IR	$b$			
—	447(11)	177 + 270	—	411(16)	169 + 248	276.0(5)		246(7)	$a$			
—	453sh	—	—	442(6)	178 + 266	288.6s	IR	$b$				
493.7(100)	460(59)	$a'$	490.6(100)	464(87)	$a$	302.3(10)	263(3)	$a$				
496.3(27)	462sh	$a'$	503.4(6)	—	$a$	312.1(7)	281(15)	$b$				

续表 8.

$S_x$	Calc. <sup>bd</sup>	Expt. <sup>ad</sup>	A <sup>c</sup>	$S_x$	Calc.	Expt.	A	$S_x$	Calc.	Expt.	A
$S_{14}$	500.8(2)		a''	$S_{11}$	511.6(4)		b	$S_{13}$	—	386(13)	122 + 263
	508.7(3)	468(25)	a''		517.4(11)		a		—	413(9)	191 + 222
	515.5(7)	474(5)	a'		528.8(26)	480(19)	a		472.9(78)	440(19)	a
	518.2(6)		a''		529.6(31)		a		489.8(100)	461(100)	a
	520.4(15)	483(7)	a'		530.5(23)		b		511.3(20)	480(15)	a
	524.8(18)	—	a' + a''		534.8(17)		b		518.5(23)	—	a + b
	527.5(12)	—	a' + a''						524.5(78)	497(11)	a + b
530.5(52)	—	a' + a''				549.1(25)	—	a + b			
$S_9$	—	33(53)	lattice	$S_{18\alpha}$	—	20(12)	lattice	$S_{20}$	15.0vw	18(7)	$b_1$
	—	44(sh)	lattice		—	30(10)	lattice		30.3vw	29sh	$b_2$
	52.5(1)	47(38)	b		—	36(51)	lattice		33.0(1)	32(34)	$b_1$
	—	59(sh)	lattice		44.5(3)	45(24)	$b_g + a_g$		39.7(1)	40(sh)	$b_2$
	—	61(46)	lattice		49.7(3)	50(7)	$a_g$		47.1(1)	48(17)	$a_1$
	—	71(37)	lattice		56.5(1)	59(52)	$b_g$		61.9vw	54(31)	$b_2$
	83.1(9)	84(100)	a		—	69(100)	lattice		74.8vw	66(46)	e
	107.7(6)	104(sh)	b		80.2(3)	80(10)	$a_g$		98.2(5)	93(63)	$b_1$
	112.7(6)	114(76)	a		—	85(26)	36 + 50		123.5vw	113(4)	e
	154.6(4)	153(15)	b		—	99(21)	lattice		147.1(7)	136(73)	$a_1$
	169.0(11)	167(27)	a		—	131sh	—		190.0(3)	167(16)	$a_1$
	195.6(14)	181(88)	a		141.7(11)	136(43)	$a_g$		—	173(5)	—
	239.1(4)	218(23)	a		165.4(13)	153(34)	$a_g + b_g$		197.0(1)	188(12)	e
	239.5(10)	224(32)	b		182.0(4)	166(74)	$b_g$		222.0(1)	207(5)	$b_2$
	267.0(8)	248(36)	b		245.4(13)	228(45)	$a_g$		238.5	213(5)	e
	279.9(5)	251(sh)	b		260.1(6)	234(6)	$b_g$		276.6(7)	250(24)	$b_2$
	325.1(6)	300(12)	a		268.1(1)	250(18)	$b_g$		282.4(2)	254sh	e
	—	414(18)	167 + 248		280.5(4)	257(16)	$a_g$		294.9(9)	270(26)	$a_1$
	—	437(68)	181 + 248		306.0(5)	276(14)	$a_g$		—	411(3)	—
	—	440(sh)	218 + 224		—	420(2)	166 + 253		—	416(3)	167 + 252
482.2(100)	454(100)	a	—	445(45)	166 + 276	—	428(8)	—			
492.9(4)	—	b	495.5(100)	458(100)	$a_g$	—	444(17)	173 + 270			
500.8(9)	460(93)	a	503.5(5)	462sh	$b_g$	—	454(9)	—			
509.4(13)	476(20)	a	513.4(20)	469sh	$a_g$	499.9(100)	466(100)	$a_1$			
519.9(5)	—	b	516.4(20)		$a_g$	506.5(2)	462sh	e + $b_1$			
524.3(12)	483(11)	a	523.3(8)	478(72)	$b_g$	520.7(8)	471(41)	e			
528.9(36)	483(11)	b	526.5(76)	478(72)	$a_g + b_g$	523.8(6)	471(41)	$a_1 + b_1$			
537.9(23)	483(11)	a + b	527.4(52)	478(72)	$a_g$	527.5(42)	471(41)	e + $b_2$			

a. w : weak , sh : shoulder , vw : very weak , m : middle , s : strong , vs : very strong. b. The data in bracket are the absorbing intensities.

c. A : assignment are expressed with the symmetrical types of vibration states. d. Calc : calculating values , Expt : experimental data.

e. IR represents strong absorbing bands of infrared spectrum.

3.  $S_{18}(\alpha)$ 、 $S_{18}(\beta)$ 属  $S_{18}$  的两种变体,能量相近,都是相互稳定的分子构型,由此确定其对称点群均为  $C_{2h}$ . 计算结果推测  $S_{20}$  有  $D_4$  点群的物相.

4. 计算表明:在常态下,硫环具有温和的化学反应活性,使硫化物的制备易于控制,是硫单质广泛应用于高分子半导体材料,生化制药,超分子电子给体,聚阴离子型材料等多领域的基础.

5. 经振动光谱计算和对振动的简正坐标分析,  $280\text{ cm}^{-1}$ 附近的振动强吸收,属于  $S-S-S$  和  $S-S-S$  弯曲振动( $a \sim d$ ,  $j \sim k$ )和摇摆振动( $i$ )的特征振动频率贡献.  $305\text{ cm}^{-1}$ 附近的振动吸收,属于  $S-S-S$  弯曲振动( $e \sim f$ )和摇摆振动( $g$ )的特征振动频率贡献. 在较低波数  $175\text{ cm}^{-1}$ 位置,有  $S-S-S$  摇摆振动( $h$ )的贡献. 环振动态由各种振动方式相互组合. 理论与实验光谱的一致,进一步说明:从理论所确定的各硫环分子的对称性和键参数,就可构造它们的单分子立体构象.

### 参 考 文 献

[ 1 ] Si Kailiang ( 施开良 ). The Structures of Element ( 单质的结构 ), Beijing ( 北京 ): Higher Education Press ( 高等教育出版社 ), 1990.

[ 2 ] Toniazzo V. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **143** : 229

[ 3 ] Nieuwenhuizen, Peter J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121** : 163

[ 4 ] Rys Andrzej Z. *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39** : 9139

[ 5 ] Gillespie R J. *J. Chem. Soc. Rev.*, 1979, **8** : 315

[ 6 ] Yao Fengyi ( 姚凤仪 ), Guo Dewei ( 郭德威 ), Gui Mingde ( 桂明德 ). A Series of Inorganic Chemistry Vol. 5 ( 无机化学丛书, 第五卷 ), Beijing ( 北京 ): Science ( 科学出版社 ), 1998

[ 7 ] He Shengjing ( 何圣静 ), Gao Liru ( 高莉如 ), Non - Crystalline Materials and Their Applications ( 非晶态材料及其应用 ), Beijing ( 北京 ): Engineering Industry Press ( 机械工业出版社 ), 1987.

[ 8 ] Steidel J, Pickarch J, Steudel R. *Z. Naturforsch*, 1978, **33B** : 1554

[ 9 ] Steudel R, Reinhardt R, Schuster F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1977, **16** : 715

[ 10 ] Coppens P, Yang Y W, Blessing R H, Cooper W F, Larsen F K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99** : 760

[ 11 ] Rettig S J, Trotter J. *Acta Cryst.*, 1987, **C43** : 2260

[ 12 ] Steudel R, Sandow T, Steidel J. *Z. Naturforsch*, 1985, **40B** : 594

[ 13 ] Reinhardt R, Steudel R, Schuster F. *Angew. Chem.*, 1978, **90** : 55

[ 14 ] Steidel J, Steudel R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, **18** : 1312

[ 15 ] Steidel J, Steudel R, Kutoglu A. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1981, **476** : 171

[ 16 ] Steidel J, Steudel R, Sandow T. *Z. Naturforsch*, 1986, **41B** : 958

[ 17 ] Steudel R, Schumann O, Buschmann J, Luger P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37** : 2377

[ 18 ] Debaerdemaeker T, Kutoglu A. *Cryst. Struct. Comm.*, 1974, **3** : 611

[ 19 ] Schmidt Von M, Wilhelm E, Debaerdemaeker T, Hellner E et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1974, **405** : 153

[ 20 ] Kao J, Allinger N L. *Inorg. Chem.*, 1977, **16** : 35

[ 21 ] Hohl D, Jones R O, Car R, et al. *J. Chem. Phys.*, 1989, **89** : 6823

[ 22 ] Pan Bicao, Duan Changkui, Xia Shangda, et al. *Phys. Rev. B*, 1994, **50** : 17556

[ 23 ] Raghavachari K, Rohlfing C M, Binkley J S. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93** : 5862

[ 24 ] Raghavachari K, Frisch M J, Pople J A. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72** : 4244

[ 25 ] Han Jugang ( 韩聚广 ), Pan Bicao ( 潘必才 ), Si Yunyu ( 施蕴渝 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 2000, **13** : 661

[ 26 ] Dodgson K, Heath R E, Semlyen J A. *Polymer*, 1999, **40** : 3995

[ 27 ] Steudel R, Mausle H J. *Z. Naturforsch*, 1978, **33A** : 951

[ 28 ] Steudel R, Steidel J, Sandow T, Schuster F. *Z. Naturforsch*, 1978, **33B** : 1198

[ 29 ] Steudel R, Schuster F. *J. Mol. Struct.*, 1978, **44** : 143

[ 30 ] Poborchii V V. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **251** : 230

[ 31 ] Anderson A, Smith W, Wheeldon J F. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **263** : 133

[ 32 ] Steudel R, Sandow T, Steidel J. *Z. Naturforsch*, 1985, **40B** : 594

[ 33 ] Sandow T, Steidel J, Steudel R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21** : 794

[ 34 ] Steudel R, Eggers D F. *Spectrochim. Acta*, 1975, **31A** : 879

[ 35 ] Steudel R, Mausle H J. *Angew. Chem.*, 1979, **91** : 165

[ 36 ] Steudel R, Mausle H J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1981, **478** : 156

# The *ab initio* Studies on the Structures of Cyclic Sulfur and Their Applications

Li Ping\*

( Chemistry Department of Sichuan University , Chengdu 610064 )

**Abstract** The ground state geometrical optimizations of cyclic sulfur molecules  $S_6 \sim S_{20}$  have been studied with RHF/6-311G \* and MP4/6-311G \* *ab initio* methods , and are in agreement with the experimental conformations. The stable molecular structures of recent  $S_{14}$  both experimental and theoretical are  $C_s$  symmetry and the bond parameters of optimizations are very close to those of experiments.  $S_{18}(\alpha)$  and  $S_{18}(\beta)$  are two types of modification of  $S_{18}$  ring which have been proved of the same stability due to their close energies. The polymorphic phase  $S_{20}$  of  $D_4$  point group has also been proved by calculating the structures and comparing the relative energies of  $D_4$  with that of  $D_2$ . Otherwise , The relationships of molecular conformation models with symmetries , dipole moments and vibrational frequencies have been discussed. The significant applications of cyclic sulfur have been deduced by studying the relations between their electronic structures and chemical reactivities.

**Key words** Cyclic sulfur , Allotrope , Geometrical optimization , Chemical reactivity , Vibrational frequency.

\* To whom correspondence should be addressed , E-mail : Nic3002@scu.edu.cn