

H₂S₂ 的构型及其异构化反应的密度泛函理论研究*

陈文凯^{a**}, 杨迎春^b, 章永凡^a, 丁开宁^a, 李俊箴^a

(a. 福州大学化学系, 福州 350002; b. 成都信息工程学院地球与环境科学系, 成都 610041)

摘要: 采用量子化学中的密度泛函理论 B3LYP 方法, 在 6-311 + G(3df 2p) 水平上, 全优化得到了 H₂S₂ 线型和分叉型两种异构体的平衡结构, 讨论了分叉型异构体存在的可能性, 同时对可能发生的分子内原子迁移过程的过渡态进行了考察, 并采用内禀反应坐标(IRC)加以证实. 计算结果表明, 从能量角度看, 线型的 HSSH 为稳定构型. 热力学和动力学的计算则表明, 分子内的原子转移需要较高的活化能, 并且速度很慢, 分叉型异构体存在的可能性较小.

关键词: H₂S₂; 密度泛函理论; 异构化; 过渡态理论

中图分类号: O641.3 文献标识码: A

A Theoretical Study on the Structures and Isomerization of H₂S₂*

Chen Wenkai^{a**}, Yang Yingchun^b, Zhang Yongfan^a, Ding Kaining^a, Li Junqian^a

(a. Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002;

b. Department of Geography and Environmental Sciences,

Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610041)

Abstract B3LYP calculations of density functional theory with the 6-311 + G(3df 2p) basis set level are used to investigate the equilibrium structures and intramolecular rearrangement reaction between the linear HSSH and branched H₂SS isomers. The predicted geometrical parameters and scaled harmonic vibrational frequencies for HSSH are in good agreement with the available values experimentally. The predicted S-S and S-H bond lengths in the thiosulfoxide structure H₂SS are 0.1986 and 0.1366 nm respectively and the values of ∠SSH and ∠HSH bond angles are 108.3° and 89.5° respectively. The transition-state for the unimolecular isomerization is suitably characterized by diagonalizing the matrix of energy second derivatives to determine the unique imaginary vibrational frequency and confirmed by the IRC calculation. The calculated results show that the linear structure is stable with respect to the branched form (lower 109.8 kJ/mol corrected with zero point vibrational energy) energetically. The calculated energy barrier for the direct intramolecular hydrogen atom transfer isomerization process is 190.3 kJ/mol. The kinetic results demonstrate that the isomerization is a unimolecular process, but the reaction rate is pretty slow. This agrees with the thermodynamical results. So the isomerization process should proceed via the other likely processes.

Keywords H₂S₂, Isomerization, Density functional theory, Transition-state theory

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20273013), the Administration of Science and Technology of Fujian province (2001J018) and the Foundation of Fuzhou University.

** Corresponding author, E-mail: qc2008@fzu.edu.cn Received 16 April 2003; in final form 30 June 2003.

1 引 言

在所有元素中,硫元素具有数量最多的同素异构体,并且可以形成多种形式的化学键^[1,2].同时由于在有机合成化学、生命科学、大气化学和环境保护中的重要性,含有 S-S 键的过硫化物 XSSX (X = H, CH₃, F, Cl 等)被广泛应用和研究^[3,4]. XSSX 可以有两种异构体,一种是和过氧化氢结构类似的非平面型的线型结构(属于 C₂ 点群),另一种是硫代亚砷型的分叉型构型(SSX₂,属于 C_s 点群)^[5].对于过硫化物中最简单的 H₂S₂ 分子,在理论上及实验上已进行了广泛的研究^[6-21],其中的理论研究主要集中在对于线型 HSSH 的势能函数分析方面.至于分叉型结构的过硫化物,虽然如 SSF₂ 和 SCl₂ 等化合物,在实验上已经发现^[5],但至今没有有关分叉型 H₂SS 结构的实验报道,而在理论上,Isoniemi 等人在研究 S₂H₂ 的光解作用时,提出了分叉型异构体可能是 H₂S₂ 的光解过程中的中间体^[15],并对其红外振动频率和振动强度进行了理论计算,但是未作进一步的讨论. Solouk 和 Bock 最早采用半经验的 CNDO 方法研究了这对异构体^[16],以后又有采用从头算方法和密度泛函等方法的相关研究^[17-21].所有这些理论研究均表明分叉型异构体的稳定性要远远低于线型异构体.

为了详细考察这对异构体的物理化学性质,本工作拟采用量子化学中的密度泛函理论 B3LYP 方法,在 6-311 + G(3df,2p)水平上,优化了反应物、产物及过渡态的结构,对其两种异构体之间的转化过程的热力学性质和动力学特征进行了详细的计算研究,探讨了分叉型结构存在的可能性,为进一步研究此类过硫化物提供了一定的理论基础.

2 计算模型与计算方法

采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法^[22,23]对标题物的构型进行全参数优化,计算其平衡构型及平衡构型间异构化反应的过渡态,并进行了零点振动能(ZPVE)的校正、分子振动频率分析和内禀反应坐标(IRC)的计算,对平衡构型和过渡态构型进行了确证.同时运用统计热力学方法,对反应过程的热力学性质进行了计算,为了消除系统误差,对零点振动能和热能数值进行了标度,标度因子为 0.989^[24].最后应用过渡态理论,计算了分子内氢原子迁移反应的速率常数.全部计算工作均使用量子化学的

Gaussian 03W 软件包^[25],在 Legend Intel Pentium III 1GHz 计算机上完成.

3 结果与讨论

3.1 各物种几何构型、能量和振动频率的计算

图 1 给出了在 B3LYP/6-311 + G(3df,2p)水平上 H₂S₂ 异构化反应过程中各物种的优化几何构型.对于线型异构体,密度泛函理论计算得到的 S-S 键和 S-H 键的键长分别为 0.2073 和 0.1347 nm,键角 ∠SSH = 98.6°,二面角 ∠HSSH 为 90.8°.电子衍射和微波波谱实验得到的 S-S 键和 S-H 键的键长分别为 0.2055 和 0.1327 nm,键角 ∠SSH 为 91.3°,二面角为 90.6°^[26].同时也有给出的实验值是: S-S 和 S-H 的键长分别为 0.2056 和 0.1342 nm,键角 ∠SSH 为 97.88°,二面角为 88.68°^[7].比较计算值与文献^[5,26]中的结构参数可

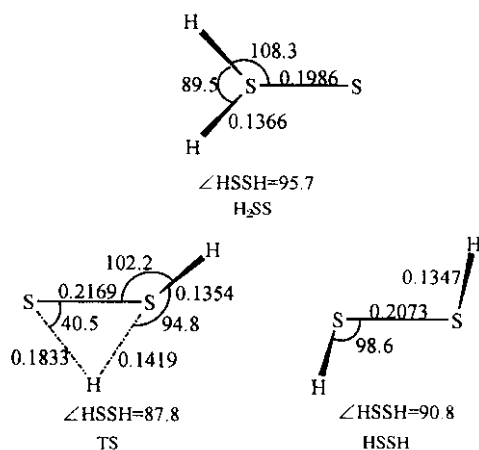


图 1 H₂S₂ 异构化反应过程中各物种的优化几何构型(键长 nm,键角及二面角(°))

Fig. 1 The optimized structural parameters for the species in the isomerization process of S₂H₂(interatomic distances in nm, bond angle and dihedral angles in (°))

以发现,差异较大的是键角 ∠SSH 的数值.为此,本工作仍然采用 B3LYP 方法,但在 Aug-CC-pVQZ 水平上,重新计算并优化了 S₂H₂ 的平衡几何构型,优化后的 S-S 键和 S-H 键的键长分别为 0.2055 和 0.1329 nm,二面角为 90.1°,而平衡键角 ∠SSH = 98.09°. Dixon 等人在研究 S₂H₂ 的结构时^[14],也注意到了这个键角的理论计算值与实验值存在较大误差的问题.其它类似的过硫化物分子,如典型的 S₂F₂、S₂Cl₂ 和 S₂Br₂ 分子中的相应键角 ∠SSX 取值

在 $105^\circ \sim 108^\circ$ [26]。Suleimenov 等人用从头算方法研究多硫烷的热力学性质时 [27], 应用 MP2 方法给出的多硫烷 H_2S_n ($n = 2 \sim 6$) 中, 得到的 $\angle SSX$ 键角均为约 99° 。同时, 文献 [28, 29] 中的键角值为 95° 。这些结果似乎表明文献 [5, 26] 中的键角 $\angle SSH$ 有误, 当然这有待于实验的进一步确认。通过以上的分析和比较, 说明本工作对于线型 HSSH 的计算结果是可信的。

对于分叉型异构体, 按照杂化轨道理论, 中心 S 原子采取 sp^3 杂化形式, 与 2 个 H 和另外一个 S 原子配位, 同时还存在孤对电子, 因此, H_2SS 是一个三角锥形分子, 这类比较特殊的分子也被称为超价分子 (hypervalent molecule) [19]。 H_2S_2 中 S-S 键的键长为 0.1986 nm, 表明在该异构体中, S-S 键的强度较线型分子有所增强, S-H 键的键长则比线型异构体有所增大, 为 0.1366 nm。尽管没有分叉型异构体的实验报道, 但其结构参数应该是可以接受的。同时, 利用密度泛函理论的 B3LYP/Aug-CC-pVQZ 方法及 MP2 方法也得到了类似的结果。说明这两种采用考虑电子相关效应的方法处理 H_2S_2 体系是比较合理的。

图 2 给出了在分子内氢迁移过程中, 两种异构体和过渡态的 Mulliken 布居分析结果。从图 2 分析可以发现, 硫原子在线型结构及分叉型结构中均带有大量的负电荷, 这与其电负性大于氢原子的事实相吻合。而且在线型及分叉型结构中, S-S 与 S-H 之间的电荷密度都较大, 说明他们之间的化学键比较牢固, 不会轻易发生断裂。而且三元环状过渡态中的相应键之间电荷密度也较大, 一方面说明环

状过渡态不易形成, 另一方面说明一旦形成则不易发生转化。

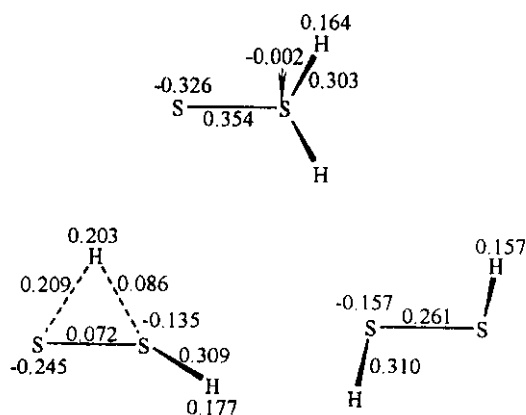


图 2 反应过程中各物种的 Mulliken 布居分析
Fig. 2 Mulliken population analysis for the three species

表 2 列出了计算得到的 H_2S_2 异构化反应过程中各物种的能量和简正振动频率。对于过渡态, 有且仅有一个虚振动频率, 为 $i1047.3 \text{ cm}^{-1}$, 其振动矢量分别指向产物和反应物, 通过内禀反应坐标 (IRC) 的计算, 证实了该过渡态是真实可信的。气相转动-转动光谱给出的线型分子各简正振动频率 [14] 分别为 417.48 、 515.92 、 882.3 、 882.0 、 2555.78 和 2558.63 cm^{-1} , 与理论计算得到的线型的 S_2H_2 中各简正振动频率相比, 十分接近。其中振动波数为 515.92 cm^{-1} (计算值为 499.9 cm^{-1}) 的振动模式归属于 S-S 键的伸缩振动, 在分叉型异构体中, 相应振动模式的频率已经蓝移到 545.6 cm^{-1} , 这说明, 与线型分子相比, 在分叉型异构体中的 S-S 键的强度增大, 这也与 S-S 键长的变化是一致的。

表 2 各物种的总能量、零点振动能、相对能量和振动频率

Table 2 Total energies, zero point vibrational energies, relative energies and harmonic vibrational frequencies

Specie	$E_{\text{total}}/(\text{kJ/mol})$	ZPVE/ (kJ/mol)	$E_{\text{re}}/(\text{kJ/mol})$	Harmonic vibrational frequency/ cm^{-1}
H_2SS	-2094130.3	49.89	109.8	545.6 820.8 858.6 1221.4 2440.6 2454.3
TS	-2094041.0	41.10	190.3	$i1047.3$ 421.3 757.7 973.3 2152.5 2567.3
HSSH	-2094237.9	47.70	0	437.1 499.9 891.3 891.7 2626.4 2628.4

计算结果表明, 线型的 HSSH 分子比分叉型的 H_2SS 分子稳定, 经过 ZPVE 校正后的能量差为 109.8 kJ/mol 。计算得到的分子内的原子转移 (由 H_2SS 到 HSSH) 所需要的活化能为 80.5 kJ/mol , 而如果由线型 HSSH 转化为分叉型 H_2SS , 则需要越过的势垒高达 190.3 kJ/mol , 说明分叉型结构较容易

转化为线型结构, 而反之则很困难。另一方面, 通过基质隔离技术, 仍然有可能得到分叉型的 H_2SS [20], 因为分叉型异构体的异构化反应活化能也较高。

3.2 分子内氢迁移反应的热力学和动力学性质

表 3 列出 HSSH 异构化反应的热力学数据。计

算表明,在 300 K 时的平衡常数为 6.99×10^{-20} ,升高温度将有利于平衡从线型向分叉型异构体移动,但是,即使在温度达到 800 K 时,平衡常数也仅为 6.07×10^{-8} ,说明在通常情况下,分叉型结构存在的可能性很小,一般应当以线型结构存在.同时,由线型结

构转变为分叉型结构是一个较大的吸热过程(焓变达到 100 kJ/mol 以上),说明反应物(线型 HSSH)较产物稳定,与前面得到的活化能数据一致,再次从能量角度说明此变化过程发生的可能性不大.

表 3 HSSH \rightarrow H₂SS 化反应的热力学性质和平衡常数

Table 3 Thermodynamic Properties in the Isomerization Process of HSSH

T/K	ΔH° /(kJ/mol)	ΔG° /(kJ/mol)	ΔS° /(J/molK)	K_p
100	111.06	110.80	4.82	1.32×10^{-58}
200	111.06	110.53	3.21	1.35×10^{-29}
300	110.53	110.01	1.38	6.99×10^{-20}
400	110.01	110.27	0.05	3.98×10^{-15}
500	109.75	110.27	-0.81	3.02×10^{-22}
600	109.48	110.27	-1.36	2.51×10^{-10}
700	109.22	110.27	-1.70	5.91×10^{-9}
800	108.96	110.53	-1.91	6.07×10^{-8}

同时,根据传统的活化络合物(过渡态)理论^[30]计算了分子内氢原子迁移反应的速率常数,计算结果列于表 4 中.由表 4 可见,过渡态的活化熵较反应物有所增加,说明混乱度增加,这与形成的过渡态为一环状结构不相适应,因而此过渡态不易形成.与前面 Mulliken 布局分析的结果相吻合.再者,从所计算的反应速率常数看,数量级为 10^{12} 及 10^{13} ,异构化反应的速度仍较慢.从而进一步说明,线型 HSSH 不易异构化为分叉型的 H₂SS,与前面得到的活化能数据及热力学计算结果一致.这也符合 H₂S₂ 虽然可能存在两种构型的异构体,但目前实验上只发现线型结构的异构体存在的事实.

表 4 HSSH 异构化反应的动力学性质

Table 4 Kinetic Properties in the Isomerization Process of HSSH

T/K	ΔS^\ddagger /(J/molK)	A/s^{-1}	k/s^{-1}
100	5.77	1.13×10^{13}	1.11×10^{12}
200	5.76	2.26×10^{13}	2.21×10^{12}
300	5.75	3.39×10^{13}	2.99×10^{12}
400	5.74	4.51×10^{13}	4.42×10^{12}
500	5.73	5.63×10^{13}	5.19×10^{12}
600	5.73	6.76×10^{13}	6.64×10^{12}
700	5.72	7.87×10^{13}	7.40×10^{12}
800	5.72	8.99×10^{13}	8.18×10^{12}

4 结 论

本工作采用了 DFT 方法,在 B3LYP/6-311 + G (3df 2p)水平上,研究了线型 HSSH 和分叉型 H₂SS 两种异构体的平衡几何构型及其异构化反应.结果表明,从能量角度看,线型异构体为稳定构型(总能量低 109.8 kJ/mol),分叉型异构体存在的可能性不大;通过热力学计算得到的氢迁移反应的异构化过程活化能很高、速率较慢,与动力学计算结果相一致,说明该异构化反应可能要通过其他途径进行.

参 考 文 献

- [1] Chen Mingdan (陈明旦), Liu Minghong (刘明宏), Liu Jianwen (刘建文), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 357
- [2] Li Ping (李平). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 419
- [3] Kurney G W, Turnbull K. *Chem. Rev.*, 1982, **82**: 333
- [4] Graboski J J, Zhang L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**: 1193
- [5] Seel F, Budenz R. *Chem. Ber.*, 1965, **98**: 251
- [6] Cordenas-Jiron G I, Cordenas-Lailhacar C, Toro-Labbe A. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1990, **210**: 279
- [7] Pelz G, Yamada K M T, Winnewisser G. *J. Mol. Spectrosc.*, 1993, **159**: 507
- [8] Mittler P, Winnewisser G, Yamada K M T. *J. Mol. Spec-*

- tosc.* , 1989 , **137** : 327
- [9] Benson S W. *Chem. Rev.* , 1978 , **78** : 23
- [10] Marsden C J , Smith B J. *J. Phys. Chem.* , 1988 , **92** : 347
- [11] Yamada K M T , Behrend J , Belov S P. *J. Mol. Spectrosc.* , 1996 , **176** : 397
- [12] Cheng B M , Hung W C. *J. Phys. Chem.* , 1996 , **100** : 10210
- [13] Juric B S. *Int. J. Quantum Chem.* , 1997 , **62** : 291
- [14] Dixon D A , Zeroka D , Wendoloski J , Wasserman Z R. *J. Phys. Chem.* , 1985 , **89** : 5334
- [15] Isoniemi E , Khriachtchev L , Pettersson M , Rasanen M. *Chem. Phys. Lett.* , 1999 , **311** : 47
- [16] Solouki B , Bock H. *Inorg. Chem.* , 1977 , **16** : 665
- [17] Hinchliffe A. *J. Mol. Struct.* , 1979 , **55** : 127
- [18] Altmann J A , Handy N C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 1999 , **1** : 5529
- [19] Dobado J A , Martinez-Garcfa H , Molina J M , Sunberg M R. *J. Am. Chem. Soc.* , 1999 , **121** : 3156
- [20] Steudel R , Drozdova Y , Miaskiewicz K , Hertwig R H , Koch W. *J. Am. Chem. Soc.* , 1997 , **119** : 1990
- [21] Bickelhaupt F M , Sola M , Schleyer P R. *J. Comput. Chem.* , 1995 , **16** : 465
- [22] Becke A D. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **98** : 5648
- [23] Lee C , Yang W , Parr R G. *Phys. Rev. B* , 1988 , **37** : 785
- [24] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , *et al.* Gaussian 03 , Revision B. 01 , Gaussian , Inc. , Pittsburgh PA , 2003.
- [25] Foresman J B , Frisch A. Exploring Chemistry with Electronic Structure Method , 2nd Edn. , Pittsburgh : Gaussian , Inc. , 1996. 64
- [26] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics , 81st Edn. , Boca Raton : CRC Press , 2000. 9
- [27] Suleimenov O M , Ha T K. *Chem. Phys. Lett.* , 1998 , **290** : 451
- [28] Wells A F. Structural Inorganic Chemistry , 4th Edn. , Oxford : Clarendon Press , 1975. 593
- [29] Cao Xizhang (曹锡章) , Zhang Wanhui (张婉蕙) , Du Yaoguo (杜尧国). Inorganic Chemistry. Vol. 2 , 2nd Edn. (无机化学 , 下册 , 第二版). Beijing (北京) : High Education Press (高等教育出版社) , 1983. 61
- [30] Levine I. Physical Chemistry , McGraw-Hill : New York , 1983. 805