第4期 无机化学学报 Vol.6,No.4
1990年12月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Dec.,1990

含超价硫三元无机杂环化合物的理论研究(Ⅰ)

刘有德

(云南教育学院化学系,昆明 650031)

马忠新 戴树珊

(云南大学化学系,昆明 650091)

本文应用 *ab* initio 方法，研究了含超价硫化合物分子中硫原子的 3*d* 轨道的成键作用，并使用 Martagh–Sargent 梯度优化法，预测了该化合物的几何构型．指出硫二氮三元无机杂环中，*d–pπ* 键在 S–N 间起重要作用．

关键词: 超价硫 三元杂环 从头计算

硫二氮杂环丙烷–1.1–二氧化物(O_2SN_2RR')具有意外的热稳定性和化学稳定性，且环的稳定性随取代基 R (R′)的增大而增加[1]，因而引起了人们的注意．Trefonas 等[1]用 X–射线衍射研究了这个化合物分子的几何构型，给出 N–N 键长为 1.67Å，这比正常 N–N 单键键长(1.45Å) 大得多．所以探讨这种含超价硫三元杂环化合的成键机理，有其重要意义．

我们曾用 INDO 方法研究了 $O_2SN_2H_2$ 的几何构型和成键性质[2]．本文应用 *ab* initio 方法，对该分子的几何构型和成键图象做了进一步的研究，得到较为合理的结果．

由于这类超价硫化合物分子的成键必然涉及硫原子的 3*d* 轨道，因此在对该化合物进行研究之前，先对为理论化学家们[3,4]愈来愈感兴趣的硫原子 3*d* 轨道参与成键的问题做了研究．

方 法

一般说来，分子中参与键合的原子轨道随原子所处的环境而变化，而在 LCAO 近似中原子轨道是保持不变的．二价硫与超价硫相比，其 3*d* 轨道应有较大的变化．为了考察 3*d* 轨道在超价硫分子中的作用，本文对 SO_2 分子中 S 的 3*d* 轨道指数 ζ_d 做了优化，其值为 1.1，它不同于 SF_4 中的数值[4]，这主要是由于 SO_2 分子中的氧原子的电负性较氟的电负性相对地弱，3*d* 轨道的轨道能量下移相对地少．

由初始 Gauss 基结合(9*s*6*p*3*d* / 6*s*3*p*)收缩为[3*s*2*p*1*d* / 2*s*1*p*](基组Ⅰ)，优化 SO_2 所得到的几何参数列于表 1，并与其他方法的结果和实验值相比较，说明在决定超价硫分子的几何结构中，3*d* 轨道是起重要作用的．

$O_2SN_2H_2$ 分子是从硫二氮杂环丙烷–1.1–二氧化物分子(O_2SN_2RR')，用 H 原子代替 R (R′)基团抽出来的模型分子．在 INDO 给出的结构基础上，应用 Murtargh–Sargent 梯度优化法[6]得到了它的几何构型(图 1)．硫和两个氮原子构成的三元环平面，与硫和两个氧原子构成的平面相互垂直，属于 C_{2v} 对称性，与 Trefonas 得到的构型一致．在极小基水平上实际上

本文于1988年3月30日收到．
中国自然科学基金资助的课题．

是过高地估计了 *d* 函数的作用[7]．本文又将(9*s*6*p*3*d* / 6*s*3*p* / 3*s*)初始基函数收缩为[4*s*3*p*1*d* / 3*s*2*p* / 2*s*](基组Ⅱ)(相当于分裂价基 3-21G 加 3G 的 3*d* 函数)，研究了 ($O_2SN_2H_2$)分子的成键性质．

本文根据 Mayer 在 *ab* initio 水平上对键级和价指标的定义[8]，研究了 SO_2、N_2H_2 和 $O_2SN_2H_2$ 分子的成键图象，给出的值比较接近经典概念，比 Mulliken 指标更为直观．

表 1 SO_2 分子的几何结构

Table 1 Geometric Parameters of SO_2

	STO-3G [3]	3-21g [3]	this work (base I)	exp [5]
r_{S-O}(Å)	1.559	1.526	1.481	1.434
$\alpha_{(OSO)}$(°)	106.0	114.0	120.6	119.5

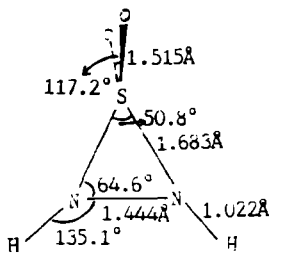

图 1 $O_2SN_2H_2$ 分子的优化构型

Fig.1 Optimized geometry of molecule $O_2SN_2H_2$

全部计算使用 GAUSSIAN 80 程序[9]，在 HITACHI / M-240D 计算机上完成．

结 果 与 讨 论

1. SO_2 分子的电子结构

不少人对 SO_2 分子做过研究[3-4]，我们采用在 S 原子上加 3*d* 函数(基 I)优化其几何结构．从表 1 可以看出它比 3-21G 给出的结果要好．这表明优化 SO_2 分子的几何结构时加入 *d* 轨道是十分重要的．

对 SO_2 分子的轨道成键研究(表 2)表明，STO-3G 和 3-21G 都不能正确地预测 PES 谱带序列．但采用基组 I 则能得出相当好的结果；若采用基组Ⅱ则获得更好的描述，在 Koopman 定理的基础上，将轨道能量乘以 Robin 因子 0．92 约等于 PES 谱的值[10]．值得注意的是 $4b_1$ 轨道，STO-3G 和 3-21G 两种基都不能得到正确的描述，加入 3*d* 轨道后就得到正确的图象．由于 $3d_{yz}$ 轨道处于分子平面上，能与 O 原子的轨道更好地作用．

表 2 SO_2 分子的分子轨道能级(eV)

Table 2 Energy Levels of Molecule SO_2

MO	[3] STO-3G	[3] 3-21G	[3] 3-21G*	this work bases set Ⅰ	this work bases set Ⅱ	PES cal$^{\Delta}$	PES exp [3]
$8a_1(n_s)$	8.19	12.67	12.93	11.76	13.55	12.47	12.50
$1a_2(\pi_{o-o})$	7.68	12.95	13.39	11.44	14.08	12.95	13.21
$5b_1(n_{o-o})$	9.77	14.22	14.12	13.04	14.92	13.73	13.50
$2b_2(\pi_{o-o})$	15.02	18.28	17.77	16.70	18.27	16.81	(16.30)
$4b_1(a_{s-o})$	14.19	18.16	18.23	17.20	18.82	17.31	16.60
$7a_1(n_{o-o})$	15.27	18.83	18.48	17.74	19.10	17.57	(16.70)

Δ 0.92 × the results from basesⅡ

SO_2 分子中 S 原子的 Mulliken 布居分析为 $S^{+0.79}:3s^{1.768}3p^{2.852}3d^{0.717}$ 与 S 的 $3s^23p^33d^1$ 组态相近.

2. $O_2SN_2H_2$ 分子的电子结构

我们用基组 II 算得 $O_2SN_2H_2$ 分子的部分分子轨道能级、轨道对称性列于表 3. S 原子的净电荷为+1.10, Mulliken 布居分析为 $3s^{1.32}3p^{2.51}3d^{1.20}$, 故 $O_2SN_2H_2$ 分子中 S 原子的组态近似为 $d^1s^1p^2$.

O_2SN_2RR'分子热分解生成 SO_2 和 RN=NR'. 为了探讨 O_2SN_2RR' 分子的形成, 设想模型分子是由 SO_2 和 HN−NH 分子片环合而成的. 对比 $O_2SN_2H_2$ 与 SO_2 和 HN−NH 分子优化的结构参数(表 4)看出, S−O 键长和键角 LOSO 基本不变, 而 N−N 键拉长了 0.18Å, 基本上变成了单键. Trefonas 给出 S−N 键长为 1.62Å, 与本文优化得到的 1.68Å相近. 对于 N−N 键长, 人们设定为 1.67Å, 这远大于标准 N−N 单键键长 (1.45Å) 和我们优化出的值 (1.44Å), 即 Trefonas 设定的值实际上是认为 N−N 之间的相互作用要比正常的 N−N 单键还要弱得多; 这与 O_2SN_2RR'有比较高的稳定性, 以及在加热情况下分解为 SO_2 和 RN=NR'的事实相矛盾.

表 3　$O_2SN_2H_2$ 的分子轨道能级和轨道对称性

Table 3　Energy Levers and Their Symmetries of $O_2SN_2H_2$

orbital number	symmetry	energy levels(a.u.)	orbital number	symmetry	energy levels(a.u.)	orbital number	symmetry	energy levels(a.u.)
14	$8a_1$	−0.9421	18	$10a_1$	−0.6488	22	$5b_2$	−0.5114
15	$9a_1$	−0.7724	19	$5b_1$	−0.5649	23	$6b_1$	−0.4983
16	$4b_2$	−0.7195	20	$11a_1$	−0.5321	24	$2a_2$	−0.3857
17	$4b_1$	−0.6955	21	$1a_2$	−0.5197	25	$6b_2$	0.1081

表 4　$O_2SN_2H_2$ 与 SO_2 和 N_2H_2 的几何结构参数比较

Table 4　Geometry Parameters Comparison of $O_2SN_2H_2$ with SO_2 and N_2H_2

	r_{S-O}(Å)	r_{S-N}(Å)	r_{N-N}(Å)	r_{N-H}(Å)	α° (OSO)	α° (HNN)
$O_2SN_2H_2$	1.515	1.683	1 444	1.022	117.2	135.1
SO_2	1.481				119.5	
N_2H_2			1.264	1.064		111.5
Δ*	0.034		0.180	−0.042	−2.3	23.6

Δ* = difference of r or α in different molecules

对比 $O_2SN_2H_2$ 与 SO_2 和 HN=NH 的布居, O 原子上的电荷几乎没有变化, S 原子上的电荷从+0.79 增加到+1.10, 即 3*s* 和 3*p* 轨道上的布居分别下降了 0.45 和 0.34 个电子, 而 3*d* 轨道上的布居从 0.72 增加到 1.20 个电子, 主要体现于 $3d_{xz}$ 轨道. 这是由于 S 与两个氮成环后, S 原子以 σ 形式给出电子, 而以 π 的方式得到电子 (主要通过 3*d* 轨道). 由于 S−N 之间的成键, S 原子的 3*d* 轨道进一步收缩, 更增强了 3*d* 轨道的成键作用.

为了考察分子的静态性质, 我们应用了 Mayer 的键级和价指标[8]. 可以看出, 在 N_2H_2 中 N−N 间的键级约为 2(1.950)即为双键, 而在 $O_2SN_2H_2$ 中的 N−N 键级接近于 1(0.904), 应为单键; 但 N 原子的价 (2.88) 几乎不变. 在 SO_2 中, S 的价 (4.6) 和 S−O 键级 (2.3) 均

比通常概念中的 4 价和键级 2 来得大．在 $O_2SN_2H_2$ 中 S 的价为 6.48，比 SO_2 S 的价增加 2，S–O 键级约为 2 (2.12)，S–N 键级为 1．从 Mayer 键级看出，在 $O_2SN_2H_2$ 中 N–N 键应为一个正常的单键．

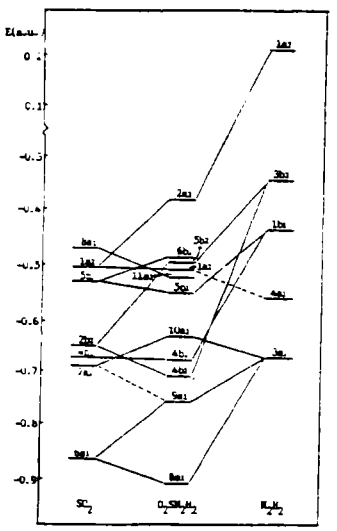

图 2　SO_2 N_2H_2 构成 $O_2SN_2H_2$ 的能级关系图

Fig.2　Energy levels correlation diagram of $O_2SN_2H_2$ with SO_2 and N_2H_2

图 2 绘出了 SO_2 与 N_2H_2 构成 $O_2SN_2H_2$ 的能级相关图．在 24 个占据轨道中，ψ_1—ψ_9 基本保持原子轨道的性质；ψ_{10}—ψ_{13} 主要定域在分子的 SO_2 或 N_2H_2 端上，对分子的形成贡献很少。$\psi_{14}(8a_1)$、$\psi_{15}(9a_1)$、$\psi_{16}(4b_2)$、$\psi_{17}(4b_1)$、$\psi_{19}(5b_1)$、$\psi_{22}(5b_2)$、及 $\psi_{24}(2a_2)$轨道在 S 与 N 之间都起成键作用；而 $\psi_{18}(10a_1)$和 $\psi_{23}(6b_1)$则起反键作用．$8a_1$ 与 $10a_1$，$4b_1$ 与 $6b_1$ 基本抵消掉．$9a_1$、$3b_2$ 和 $4b_2$ 为 S–N 之间的 σ 成键作用，以 $3b_2$ 的成键作用较强．$5b_1$ 和 $2a_2$ 为 π 成键作用，而以 $5b_1$ 成键作用较强，它是以 S 原子的 $3d_{xz}$ 轨道与 N 原子的 $2p_x$ 轨道形成的 d–p π 型轨道，而 $2a_2$ 则是由于 S 的 $3d_{xy}$ 轨道的作用，使得 N–N 之间的 π 反键稳定化，从而使 S–N 间形成 d–p π 键．可以看出，S–N 键虽为单键形式，但是除 σ 作用外，d–p 形式的 π 轨道也起非常重要的作用．

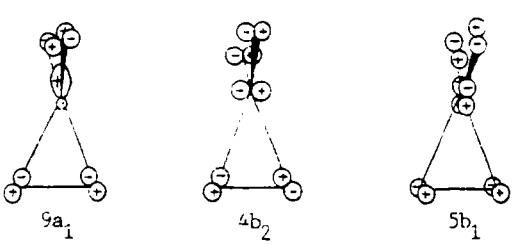

图 3　轨道相互作用图

Fig.3　Orbital interaction diagrams

参 考 文 献

[1] Timberlake, J.W. et al., Trefonas, L.M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 634,636(1973).

[2] 刘有德、马忠新，全国第三届量子化学会议文集，成都，**B65**, 3(1987).

[3] Carnovale, F. et al., *J. Chem. Phys.*, **85**, 4304(1986).

[4] 肖力等,全国第三届量子化学会议文集,成都, **B3**, 69(1987).

[5] Holder, C. H. et al., *J. Chem. Phys.*, **75**, 5323(1981).

[6] Martagh, B. A., Sargent, R. W. H., *Comput. J.*,**13**, 185(1970).

[7] Hillier, I. H. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 136(1969).

[8] Mayer, I., *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **149**, 81(1987).

[9] Binkiey, J. S. et al., *Quantum Chemistry Program Exchange*, **13B**, 406(1981).

[10] Eland, J. H. D., *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworths, Oxford, P 113(1984)

THEORETICAL STUDY OF HYPERVALENT SULFUR CONTAINING THREE-MEMBERED INORGANIC HETEROCYCLIC COMPOUNDS

Liu Youde

(*Department of Chemistry, Yunnan Educational Institute, Kunming* 650031)

Ma Zhongxin　　Dai Shusan

(*Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming* 650091)

The hypervalent surfur containing compound has been studied with *ab* initio method [illegible] comparison, we optimized the exponent(ζ_d) of sulfur in SO_2 and got the value of 1.1 wh[illegible] different from that in SF_4(1.25). The geometry of SO_2 has been optimized on the cont[illegible] of [$3s2p1d/2s1p$] (bases set Ⅰ) and [$4s3p1d/3s2p/2s$] (bases set Ⅱ) respectively, b[illegible] are better than the results obtained by using the bases of STO−3G, 3−21G or 3−21[illegible] pared with the experiment; that indicated the *d* orbital involving is important i[illegible] the multiplication of calculated energy levels with Ro[illegible] plained the PES of SO_2.

We adopt $O_2SN_2H_2$ as the model molecule for studying the kind [illegible] molecule O_2SN_2RR' From the population analysis and the cor[illegible] digram of $O_2SN_2H_2$ with SO_2 and HN−NH, we have found that the valence of S in molecule $O_2SN_2H_2$ is 6.48, which increased some about 2 from that in SO_2. The *d−p* π-bonding play an importan[illegible] role in stabilizing the molecule.

Keywords:　hypervalent sulfur　　three−membered ring　　*ab* initio