

激发态 1,2-二硫环丁烯去活性和异构化机理的理论研究

吕玲玲^{①*}, 杨声^①, 王小芳^①, 袁琨^①, 刘新文^①, 王永成^②

① 天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001

② 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070

* 通讯作者, E-mail: lvling100@163.com

收稿日期: 2008-08-29; 接受日期: 2009-02-17

摘要 运用完全活性空间多组态CASSCF方法研究了激发态 1,2-二硫环丁烯(1,2-Dithiete)势能面交叉机理. 自旋-轨道耦合(SOC) 常数采用完全Pauli-Breit旋轨耦合算符(包括单电子和双电子项)进行计算, 其强度为 198.37 或 211.35 cm^{-1} , 对不同自旋态跃迁起着重要作用. 研究表明: 光激发 1,3-dithiol-2-one 导致形成主要产物 *trans*-dithioglyoxal (*Trans*-MinS₀)和次级产物thiolthioketene. 计算与实验观察结果一致.

关键词

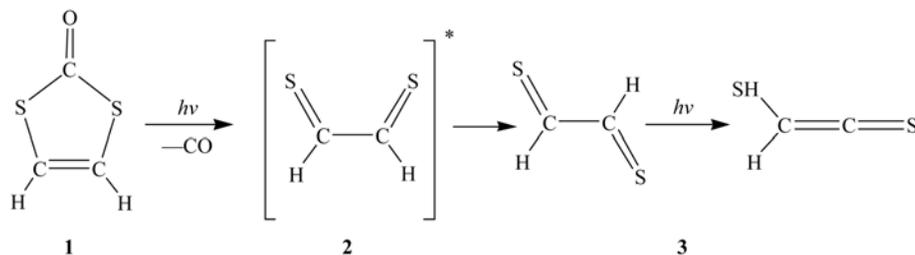
1,2-二硫环丁烯
势能面交叉
自旋-轨道耦合

1 引言

近年来, 对光化学反应的研究已取得了极大进步^[1]. 然而, 对于大多数光反应, 由于其复杂性^[2,3], 人们对光反应机理更为深入的研究成果较少. 因此, 有关光化学和光物理过程的研究仍然是化学家们研究的焦点.

1,2-Dithiete及其异构体dithioglyoxal是含有两个硫原子的简单有机化合物模型, 由于其在生物化学, 大气硫循环, 高分子化学, 橡胶化学, 抗氧化和抗辐

射过程中的重要性, 它们已经被人们进行了广泛研究^[4~7]. Diehl^[4]等人应用低温红外光谱技术对 3-dithiol-2-one进行了裂解研究, 并且证实 1, 2-dithiete是稳定的异构体, 而理论计算(HF方法和密度泛函B3LY方法)表明非环异构体更稳定. 近来, Mielke 及其合作者^[7] 在氩气和氮气介质中应用FTIR 红外光谱研究了 1, 3-dithiol-2-one光分解反应, 指出主要产物为 *trans*-dithioglyoxal, 同时依照红外光谱图, 指出次级产物为thiolthioketene(如下图).



许多光化学反应是非绝热的. 反应开始在激发态势能面进行, 经势能面交叉, 在交叉处通过系间窜越(ISC)或内转化(IC), 最终形成基态产物. 这样, 光化学反应机理不仅涉及基态和激发态反应路径的研究, 而且涉及到势能面交叉与圆锥交叉发生的无辐射衰减过程的探讨^[2]. 因此, 选择合适可靠的方法论来研究标题反应是很有必要. 据我们所知, 最近, Sastry及其合作者^[6]使用理论计算的方法对C₂H₂S₂势能面上所有可能的异构体进行了探讨. 然而, 反应势能面及交叉机理未见报道. 在本文中, 运用完全活化空间自洽场(CASSCF)方法, 对 1, 2-dithiete 的分子结构及其激发态势能面进行了深入研究, 并且确定了激发S₁, S₂, T₁态和基态S₀势能面上的交叉点. 我们的目的是更为详细地研究势能面交叉及反应机理.

2 计算方法

2.1 几何构型的优化

用Gaussian 03程序^[8]中的CASSCF方法, 6-31G*基组, 对标题反应的基态与激发态中间体, 过渡态及交叉点的几何构型进行优化计算. 交叉点(ISC和IC)几何构型用态平均CASSCF方法优化得到^[9,10]. 所有反应物、产物、中间体和过渡态都通过振动分析加以确认其是否为稳定点或过渡态, 为了准确计算热化学性质, 并准确描述标题反应势能面, 在CASSCF/6-31G*优化得到的几何构型基础上采用较大6-311+G*基组, 相同活性空间进行CASSCF-MP2单点能计算.

然而, 活化空间就其具体的电子数和轨道数的选择而言是一个难点. 因此, 活化空间的选择在CASSCF计算中是一个关键的步骤^[11], 因此有必要进一步说明. 图 1 列出了CASSCF计算中的活化空间. 对于顺式结构, 活化空间包括 10 个电子分布在 8 个轨道上, 这些轨道包括C=C双键的 π , π^* 轨道, 硫原子的两个 n 轨道, S—C环骨架的 σ 和 σ^* 轨道和S—S键的 σ 和 σ^* 轨道. 而反式结构的活化轨道主要来源于C=C和C=S双键的 4 个 π , π^* 轨道, C—C键的 σ 和 σ^* 轨道及S—C骨架上的一个离域 π 轨道和S原子的 n 孤对电子轨道. 本文计算中用CASSCF(10,8)表示. 用含时密度泛函理论(TD-DFT)获得了相关激发态的垂直跃迁能.

2.2 自旋-轨道耦合计算

单重态和三重态自旋-轨道耦合(SOC)矩阵元采用完全活性空间多组态相互作用(CASCI)波函数并结合完全Pauli-Breit旋轨耦合算符(\hat{H}_{SO})^[12,13], 包含单电子项(\hat{H}_{SO1})和双电子项(\hat{H}_{SO2})进行了计算, 表达式列于(1)~(3), 其中 Z_A 是A原子核电荷, \hat{s}_i 和 \hat{I}_{iA} , 分别是电子 i 的自旋和轨道角动量算符, \hat{p}_i 是线动量算符.

$$\hat{H}_{SO} = \hat{H}_{SO1} - \hat{H}_{SO2}, \quad (1)$$

$$\hat{H}_{SO1} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_A \left(\frac{Z_A}{r_{iA}^3} \right) \hat{s}_i \cdot \hat{I}_{iA}, \quad (2)$$

$$\hat{H}_{SO2} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{r_{iA}^3} \right) (\hat{r}_j \otimes \hat{p}_i) (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j), \quad (3)$$

$$\left(\frac{\alpha^2}{2} = \frac{e^2 h}{4\pi m_e^2 c^2} \right),$$

可以通过公式(4)所给出的均方根耦合常数衡量旋轨耦合作用强度的大小:

$$\text{SOC} = \left(\sum_{M_S = \pm 1, 0} \sum_{k=x,y,z} \left\langle {}^3\Psi(M_S) \left| \hat{H}_{SO} \right| {}^1\Psi \right\rangle_k^2 \right)^{1/2}, \quad (4)$$

旋轨耦合常数与系间窜越的电子因素相关. 用活性空间为 10 个电子分布于 8 个轨道(见图 1), 基组为 6-31G*计算了旋轨耦合常数, 所有旋轨耦合计算用GAMESS程序包完成^[14].

3 结果与讨论

3.1 Cis-MinS₀区激发态势能面

3.1.1 稳定点

稳定点的几何构型和能量数据分别列于图 2 和表 1, 其中S₀, S₁, S₂和T₁分别表示不同能级的态. 我们计算的Cis-MinS₀和Trans-MinS₀的结构参数与Sastry及其合作者^[6]在MP2/cc-pVTZ水平上所得结果一致, 进一步说明了计算方法的合理性. 在CASSCF(10,8)理论水平下, Cis-MinS₀属于C_{2v}点群, C—C键和C—S键键长分别为 1.3385 Å 和 1.7811 Å, C—C键键长与典型的C=C键键长, 1.34 Å, 几乎相等. 因此结果表明C—C键具有双键特征. 对于

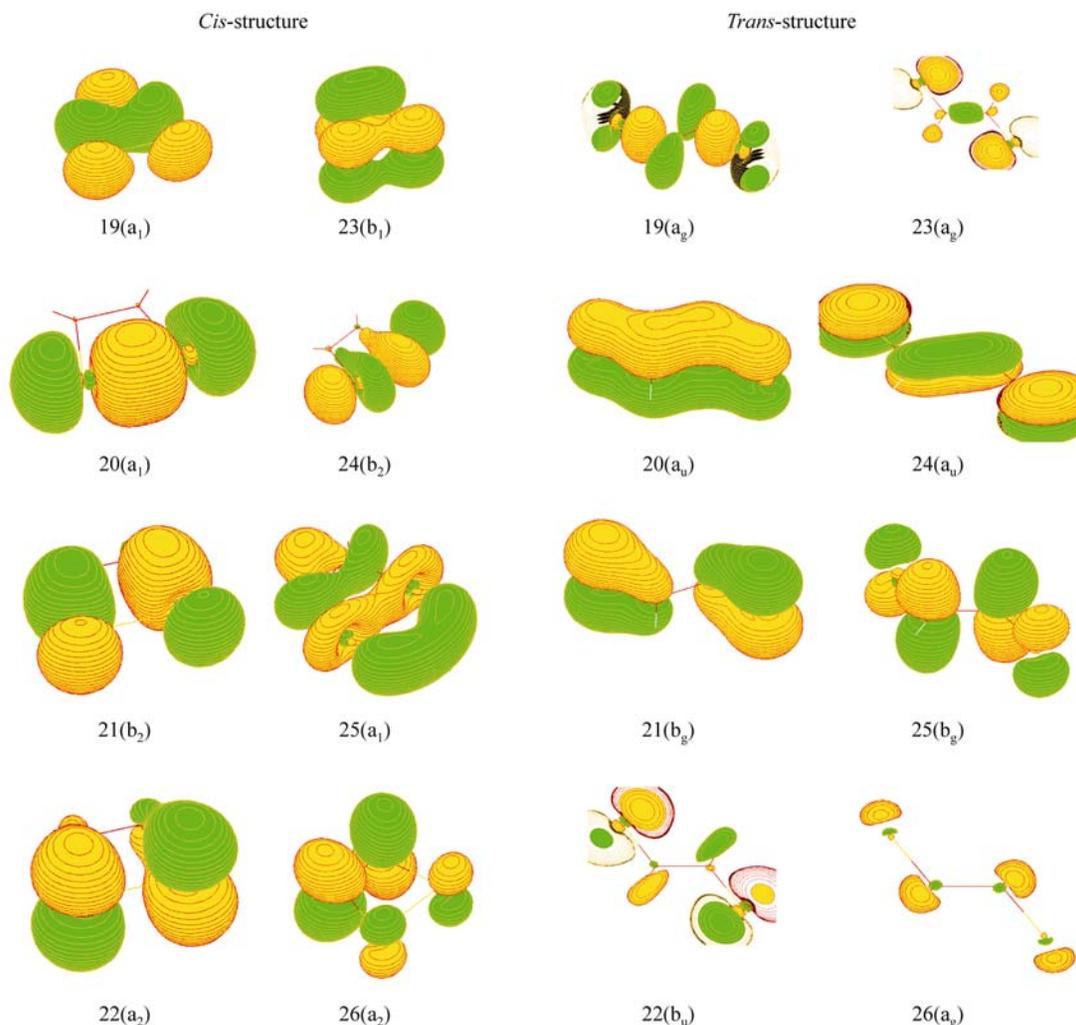


图 1 CASSCF 计算中的活性轨道

Cis -Min S_0 , S_0 - S_1 , S_0 - S_2 和 S_0 - T_1 的垂直激发能通过CASSCF-MP2单点能计算分别为2.9, 3.1和2.4 eV, 这与在TD-B3LYP/6-311+G*理论水平下计算得到的结果(2.81, 3.06和2.39 eV)一致(见表1和2).

用CASSCF (10, 8)/6-31G*方法得到了 Cis -Min S_1 和 Cis -Min T_1 的结构. 如图1所示, Cis -Min S_1 态仍然是平面结构, 归因于C原子保持的 sp^2 杂化. 在 Cis -Min S_1 的稳定结构中, C—C键和C—S键的键长分别是1.3691和1.7198 Å. 其中, C—S键长比相应 S_0 态中的短0.0613 Å. 从图1和各结构参数可以看到, 通过轨道分析电子从 $23\pi(b_1) \rightarrow 24\sigma^*(b_2)$ 激发导致形成 S_1 态和 T_1 态, 且具有 A_2 空间对称性. 第23条轨道具有 π

轨道特征, 对C—C键是具有成键特征, 而对C—S键具有反键特征, 对于第24条轨道为 σ^* 单占轨道, 表示为 $24\sigma^*(b_2)$, 也可近似的描述成 $0.737 3p_y(S) - 0.737 3p_y(S)$, 显然它具有 $\sigma^*(s-s)$ 特征. 电子从 $23\pi(b_1) \rightarrow 24\sigma^*(b_2)$ 激发, 导致了 $\angle SCC$ 键角从 S_0 态中的 103.51° 增加到 S_1 态中的 120.89° , S—S键的断裂促进了C—S键的旋转, S原子的P电子和C=C π 键中的p电子重新耦合形成四中心的弱 π 键. 因此, C—S键长缩短0.0613 Å, 同时C=C键长比相应的 S_0 态稳定结构中的键长增长了0.0306 Å.

图1所示, 1, 2-dithietene的 Cis -Min T_1 和 Cis -Min S_1 态的结构非常相似. 通过轨道分析表明 T_1 态也来源

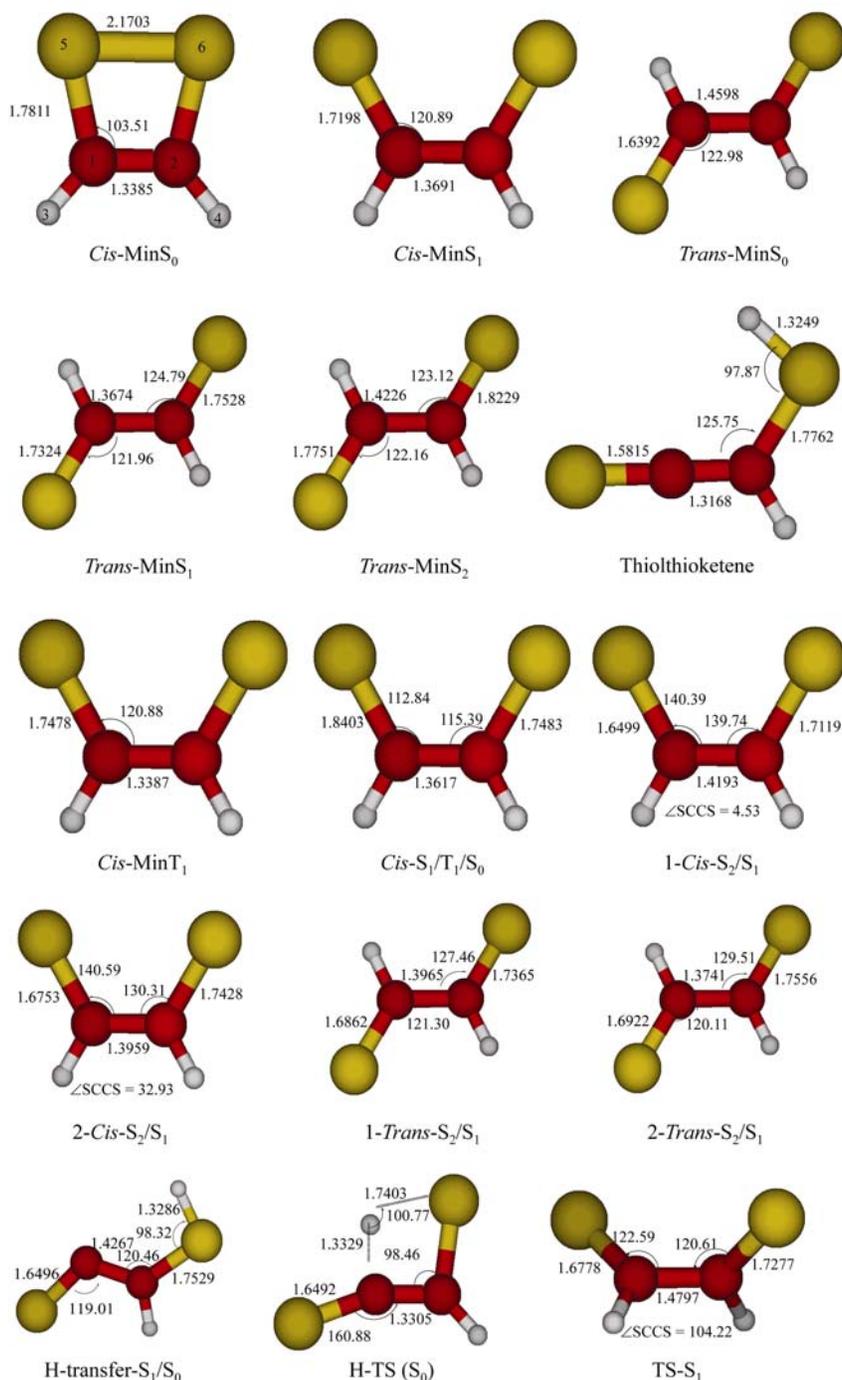


图 2 用 CASSCF(10,8)/6-31G*方法在不同电子态势能面上优化的各物种和交叉点构型参数(键长: nm, 键角: (°))

于 $23\pi(b_1) \rightarrow 24\sigma^*(b_2)$ 的激发, 具有 A_2 空间对称性。但是最大的区别是 S 原子的 p 电子不能和 C=C π 键中的 p 电子耦合。另外, 我们设法优化 *Cis*-Min S_2 态, 但始终未收敛。

3.1.2 交叉点

光化学反应相当复杂, 因此, 在描述光化反应机理方面, 基态 S_0 势能面和激发态 S_1 , S_2 , T_1 不同势能面

表 1 在 CASSCF 优化和 CASSCF-MP2 单点水平上得到各物种的总能量(a.u.)和相对能量 ΔE (kcal/mol)

State	CASSCF(10 8)/6-31G*		CASSCF(10 8)-MP2/6-311+G*	
	Total energies	ΔE	Total energies	ΔE
<i>Cis</i> -Structures				
<i>Cis</i> -MinS ₀	-871.9259	0.00	-872.3565	0.00
FC-S ₁	-871.8077	74.21	-872.2464	69.12 (2.9 eV)
FC-S ₂	-871.8041	76.47	-872.2421	71.82 (3.1 eV)
FC-T ₁	-871.8130	70.88	-872.2694	54.68 (2.4 eV)
<i>Cis</i> -MinS ₁	-871.8937	20.22	-872.3364	12.62
<i>Cis</i> -MinT ₁	-871.8899	22.60	-872.3121	27.84
1- <i>Cis</i> -S ₂ /S ₁				
S ₁	-871.8611	40.68	-872.3098	29.32
S ₂	-871.8602	41.24	-872.3083	30.26
2- <i>Cis</i> -S ₂ /S ₁				
S ₁	-871.8639	38.92	-872.3095	29.51
S ₂	-871.8626	39.74	-872.3081	30.39
<i>Cis</i> -S ₁ /T ₁ /S ₀				
S ₀	-871.8864	24.79	-872.3306	16.26
T ₁	-871.8852	25.55	-872.3285	17.57
S ₁	-871.8838	26.43	-872.3277	18.08
TS -S ₀	-871.9495	-14.81	-872.3686	-7.59
TS - S ₁	-871.8659	37.66	-827.2933	39.68
<i>Trans</i> - Structures				
<i>Trans</i> -MinS ₀	-871.9513	-15.95 (0.00)	-872.3844	-17.52 (0.00)
FC-S ₁	-871.8721	49.73	-872.3223	38.99(1.69eV)
FC-S ₂	-871.8444	67.11	-872.3178	41.82
<i>Trans</i> -MinS ₁	-871.9075	27.49	-872.3260	36.66
<i>Trans</i> -MinS ₂	-871.8545	60.77	-872.3199	40.49
1- <i>Trans</i> -S ₂ /S ₁				
S ₁	-871.8778	46.14	-872.3057	49.41
S ₂	-871.8777	46.21	-872.3047	50.04
2- <i>Trans</i> -S ₂ /S ₁				
S ₁	-871.8781	45.96	-872.3098	46.83
S ₂	-871.8769	46.71	-872.3070	48.59
H -transfer -S ₁ /S ₀				
S ₀	-871.8750	47.90	-872.3005	52.67
S ₁	-871.8744	48.28	-872.3004	52.74
H-TS (S ₀)	-871.8289	76.84	-872.2663	74.14
Thiolthioetene	-871.9506	0.44	-872.3724	7.53

交叉点扮演着重要角色. 交叉点 1-*Cis*-S₂/S₁, 2-*Cis*-S₂/S₁ 和 *Cis*-S₁/T₁/S₀ 的结构用态平均CASSCF(10,8)/6-31G*方法优化得到, 见图 2, 其相应的能量列于

表 1. 图 3 概括了S₀, S₁, S₂ 和 T₁ 各势能面的特征, 而且标示了光化学和光物理过程的重要路径.

一旦从S₀态垂直激发到S₂态(表 2 可看出S₀ → S₁

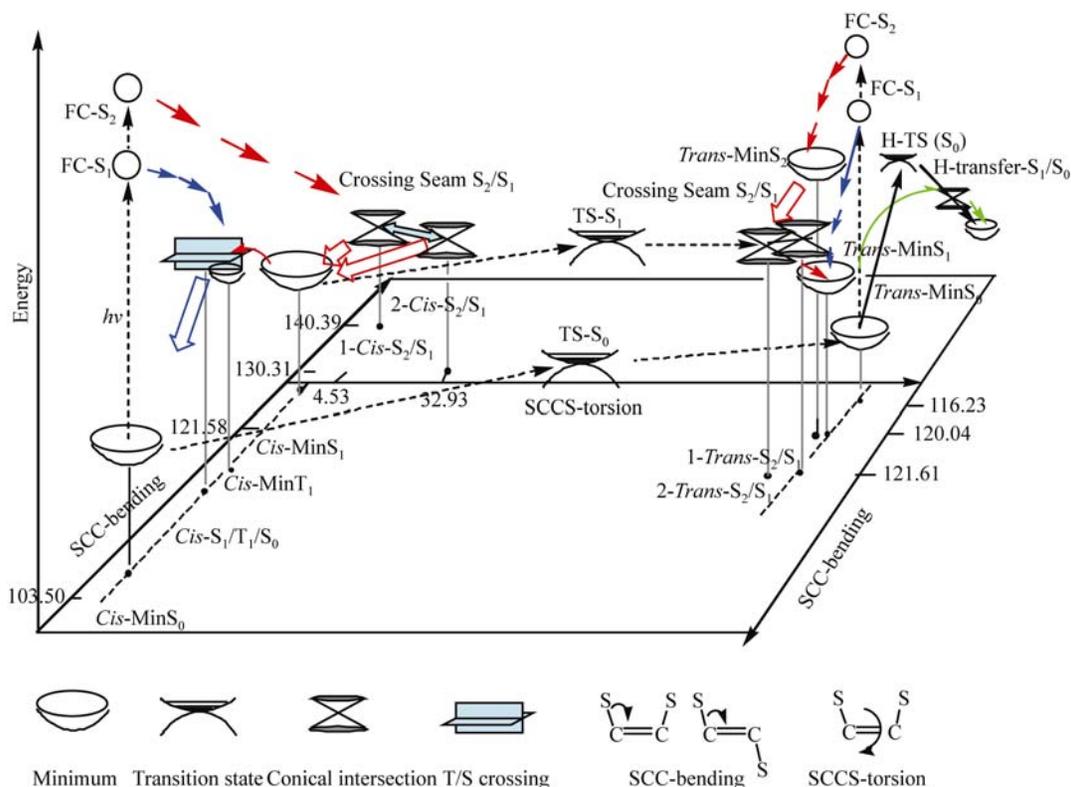

 图 3 1,2-Dithiete 光反应在基态 S_0 , 激发态 S_1 , S_2 和 T_1 势能面示意图(键角: $^\circ$)

表 2 在 TD-B3LYP/6-311+G* 水平上得到 1,2-Dithiete 的激发能(eV)和振子强度(括号内为波长: nm)

Excited States	Excitation energies	oscillator strengths	Transition electric dipole moments
<i>Cis</i> -Structures			
$S_1 \pi(23b_1) \rightarrow \sigma^*(24b_2) {}^1A_2$	2.81 (441.58)	0.00	0.00
$S_2 n(22a_2) \rightarrow \sigma^*(24b_2) {}^1B_1$	3.06 (404.69)	0.002	0.1352
$T_1 \pi(23b_1) \rightarrow \sigma^*(24b_2) {}^1A_2$	2.39 (516.81)	0.00	0.00
$T_2 n(22a_2) \rightarrow \sigma^*(24b_2) {}^1B_1$	2.43 (510.38)	0.00	0.00
<i>Trans</i> -Structures			
$S_1 n(23a_g) \rightarrow \pi^*(24a_u) {}^1A_u$	1.34 (924.77)	0.00	0.0448
$S_2 n(22b_u) \rightarrow \pi^*(24a_u) {}^1B_g$	1.56 (792.76)	0.00	0.00
$T_1 n(23a_g) \rightarrow \pi^*(24a_u) {}^1A_u$	0.83 (1492.91)	0.00	0.00

 表 3 交叉点 $Cis-S_1/T_1/S_0$ 处单中心和双中心对单双电子 SOC 值的贡献大小

State	Spin-orbit coupling, $\langle T_1 H_{SO}(BP) S_0 \rangle, \text{cm}^{-1}$				
	1e			2e	
	Full	One-center	Two-center	One-center	Two-center
S_0-T_1 (symmetry)	198.37	246.23	-0.36	-48.03	0.53
S_0-T_1 (nosymmetry)	211.35	261.37	-0.06	-50.09	0.13

垂直激发是禁阻的), 相应的垂直激发能为 71.82 kcal/mol. 从 $Cis-MinS_0$ 的 Franck-Condon($\pi-\sigma^*$)点开始弛豫, 经过无势垒较陡路径发生 C—C—键扭曲和分子骨架重排导致圆锥交叉点 $1-Cis-S_2/S_1$ 和 $2-Cis-S_2/S_1$ 处扭转角约 32.93° , 同时键角 $\angle SCS$ 和 C—C 键长增加, C—S 键缩短. 很显然, 在 $S_2/S_1(1-Cis-S_2/S_1$ 和 $2-Cis-S_2/S_1)$ 交叉区^[15], 被计算的 S_2 态和 S_1 态势能面的能量几乎间并(见图 4), 这样体系很容易通过圆锥交叉缝 $1-Cis-S_2/S_1$ 和 $2-Cis-S_2/S_1$, 它们提供一条快而有效的非辐射衰减路径(图 3). 从能量的角度看, $Cis-MinS_1$ 的能量比圆锥交叉缝 $1-Cis-S_2/S_1$ 和 $2-Cis-S_2/S_1$ 低 18.8 kcal/mol, 因此通过圆锥交叉缝内转化到 S_1 势能面是有利的.

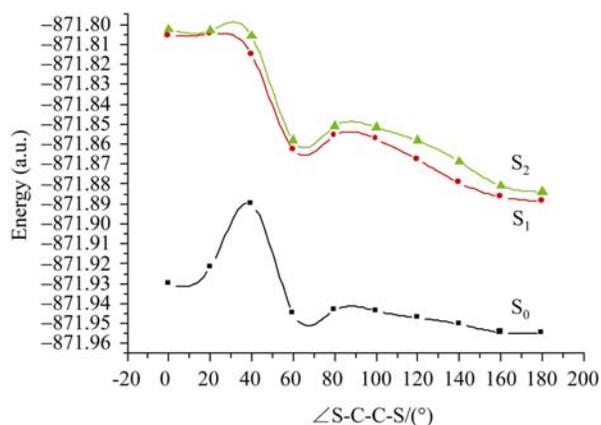


图 4 在 CASSCF(10 8)/6-31G* 水平上, S_0 态, S_1 态 和 S_2 态的能量随二面角 $\angle S-C-C-S$ 扭曲变化(态平均因子 $S_0/S_1/S_2$: 0.33/0.33/0.33)

到达 $Cis-MinS_1$ ($\pi-\sigma^*$)后, 体系将经历不同路径. 第一条路径: 体系将翻越 27.05 kcal/mol 势垒, 经激发过渡态 $TS-S_1$ 到达交叉缝 $1-Trans-S_2/S_1$ 和 $2-Trans-S_2/S_1$; 第二条路径: 通过交叉点 $Cis-S_1/T_1/S_0$ 系间窜越 (ISC) 返回到初始基态反应物, 1, 2-dithiete. 我们尽力沿 C—C—键扭曲路径优化 $Cis-S_1/S_0$ 圆锥交叉点未能成功, 与图 4 结果一致. 现在讨论 $Cis-S_1/T_1/S_0$ 交叉点, 用态平均 CASSCF(10 8) 方法优化得到了基态 S_0 势能面与激发态 S_1 和 T_1 态三势能面上的交叉点 $Cis-S_1/T_1/S_0$ (两交叉点 S_1/T_1 和 T_1/S_0 的构型能量一致), 表示为 $Cis-S_1/T_1/S_0$ ^[16], 其能量比 $Cis-MinS_1$ 高 3.64

kcal/mol. 同时我们也用部分优化法(固定不同的 S—S 键长用 CASSCF(10 8) 优化单三态的几何构型)得到了交叉点 T_1/S_0 的构型, $\angle SCS$ 键角为 116.5° (见图 5), 这与态平均 CASSCF(10 8) 方法优化得到的构型相同 ($\angle SCS = 115.3^\circ$).

经上描述, $Cis-MinS_1$ 经交叉点 $Cis-S_1/T_1/S_0$ 系间窜越 (ISC) 到基态 S_0 势能面必将涉及自旋翻转过程. 近来, Shaik^[17,18] 和 Su^[19] 等人已对分子中电子的自旋翻转过程有了详细的讨论, 根据他们的讨论结果获得系间窜越规则如下式(5):

$$\langle {}^1\Psi^0 | H_{SO} | {}^3\Psi^0 \rangle \rightarrow \Gamma({}^1\Psi^{0,\nu}) \times \Gamma(R_k) \times \Gamma({}^3\Psi^{0,\nu}) = A, \quad (k = x, y, z), \quad (5)$$

其中字母 A 表示分子点群的全对称表示, $\Gamma({}^1\Psi^{0,\nu})$ 和 $\Gamma({}^3\Psi^{0,\nu})$ 分别为空间波函数 ${}^1\Psi^0$ 与 ${}^3\Psi^0$ 的不可约表示. 非零 SOC 矩阵元要求上式(5)中不可约表示的直积包含全对称. 1, 2-dithiete 属于 C_{2v} 点群, 从特征标表可以看出, 转动算符分别属于 A_2 , B_1 和 B_2 不可约表示. 对于 S_1 态和 T_1 态, 轨道对称性表示的直积为 A_1 , 即 $a_2 \times a_2 = A_1$, 其相互作用导致 SOC 值为零, 也就是说, 它们的相互作用是禁阻的. 然而, 在非对称条件下, S_1 态和 T_1 态 SOC 值为 177.7 cm^{-1} . 相反, 从 T_1 态自旋跃迁到 S_0 态是对称性允许的, 同样根据群论和公式(5)有

$$\begin{aligned} \Gamma(T_1) \times \Gamma(R_k) \times \Gamma(S_0) &= A \\ A_2 \times B_1 \times A_1 &= B_{2x} \\ A_2 \times B_2 \times A_1 &= B_{1y} \\ A_2 \times A_2 \times A_1 &= A_{1z} \end{aligned} \quad (6)$$

可以看出, 在 x 和 y 方向上 SOC 值为零. 然而, 在 z 方向上, 对称性不可约表示的直积包含全对称性 A_1 .

用完全 Pauli-Breit 旋轨耦合算符 (\hat{H}_{SO}) 计算了单中心和双中心 SOC 作用的相对大小, 列于表 3. 由表 3 可看出, 单电子和双电子贡献符号相反, 后者是前者的 20%. SOC 作用的主要贡献来自单中心单电子效应 (246.23 和 261.37 cm^{-1}), 而两中心相互作用几乎抵消, 进一步表明了单中心重原子效应^[20]. 非零角动量要求电子转移应发生在两个相互垂直的 p 原子轨道^[12]. 在 T_1 和 S_0 态, 第 23 条 $\pi(b_1)$ 轨道垂直于第

24条 σ^* (b_2) 轨道(见图1), 两个C—S键的转动导致轨道转动方向相同, 因此, 单中心角动量矢量方向相同, 将产生较大单中心SOC作用, 期望产生较大的SOC值, $\langle T_1|H_{SO}(BP)|S_0\rangle = 198.37 \text{ cm}^{-1}$ (不加对称条件约束为 211.35 cm^{-1}). 从上讨论可知, *Cis*- $\text{Min}S_1$ 经交叉点 *Cis*- $S_1/T_1/S_0$ 系间窜越(ISC)到基态 S_0 势能面返回到初始基态反应物, 1, 2-dithiete是有利的. 接着 1, 2-dithiete几乎经过无势垒过渡态 $\text{TS}-S_0$ 活化形成产物 *Trans*- $\text{Min}S_0$, 与实验结果一致.

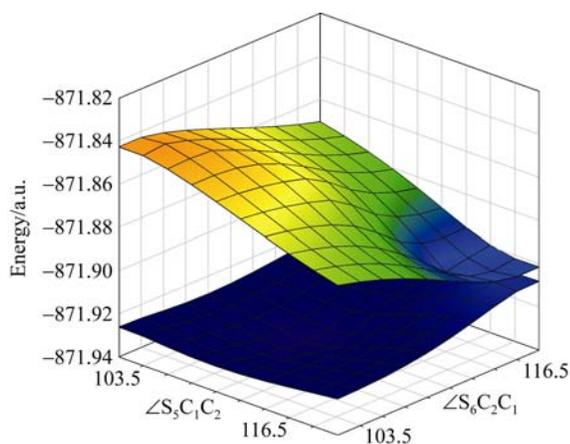


图 5 1,2-Dithiete随二面角 $\angle\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}$ 扭曲坐标变化的 S_0 态和 T_1 态势能面交叉图

3.2 *Trans*- $\text{Min}S_0$ 区激发态势能面

3.2.1 稳定点

稳定几何构型及其电子结构是理解分子特性的基础, 且非常重要. 然而, 在激发态dithioglyoxal的结构普遍缺少这些信息. 理论和实验表明, *Trans*- $\text{Min}S_0$ 相对于*Cis*- $\text{Min}S_0$ 更为稳定, 能量为 17.52 kcal/mol . 同样C—S键具有双键性质, 键长为 1.6392 \AA (典型的C=S双键的键长为 1.63 \AA). 在*Trans*- $\text{Min}S_1$ 中, C—S键长分别是 1.7324 \AA 和 1.7528 \AA , 相对于 S_0 态增长 0.093 \AA 和 0.1136 \AA , 而C—S键的增长来源于 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁, $n \rightarrow \pi^*$ 激发使C=S π 成键特征降低. *Trans*- $\text{Min}S_0$ 和*Trans*- $\text{Min}S_2$ 最大的区别在于C=S的键长, 它从 S_0 态的 1.6392 \AA 显著地被拉长到 1.8229 \AA , 通过轨道分析表明电子从 $22n$ (b_u) 激发到 $24\pi^*$ (a_u) 形成 S_2 态.

3.2.2 圆锥交叉

使用态平均CAS(10, 8)方法, 6-31G*基组, 优化得到 S_0 , S_1 和 S_2 势能面之间圆锥交叉点, 优化过程中没有任何对称性限制. 图 2 列出了 1-*Trans*- S_2/S_1 , 2-*Trans*- S_2/S_1 和H-transfer $-S_1/S_0$ 的结构. 图 3 表明: 对于反式结构, 由于 S_2 和 S_1 态势能面接近重合, 因此 *Trans*- $\text{Min}S_0$ 很容易被激发到Franck-Condon(FC)点 S_2 , 相应的垂直激发能为 41.82 kcal/mol . 体系将从点 FC点开始驰豫到 *Trans*- $\text{Min}S_2$, 在此过程中, C=S的键长由基态 S_0 中的 1.6392 \AA 变化到激发 S_2 态中的 1.7751 和 1.8229 \AA . 接着, 对于*Trans*- $\text{Min}S_2$, 体系将无辐射衰减, 经过 1-*Trans*- S_2/S_1 和 2-*Trans*- S_2/S_1 的圆锥交叉缝而形成*Trans*- $\text{Min}S_1$. 梯度差矢量 x_1 [$x_1 = \partial(E_2 - E_1)/\partial q$] [2,3] 主要是指向C—S键的伸缩和分子平面弯曲. 梯度差矢量的方向类似于过渡态负曲率的方向 [2,3]. 所以, *Trans*- $\text{Min}S_1$ 的 C—S 键长与 1-*Trans*- S_2/S_1 和 2-*Trans*- S_2/S_1 交叉处的键长相比, 由原来的 1.69 \AA 增加到 1.74 \AA . 在 CASSCF(10,8)-MP2/6-311+G*水平上, 1-*Trans*- S_2/S_1 和 2-*Trans*- S_2/S_1 交叉缝的能量比*Trans*- $\text{Min}S_2$ 低 10 kcal/mol .

到达*Trans*- $\text{Min}S_1$ 后, 在CASSCF(10, 8)/6-31G*水平上, 计算得到 S_1 与 S_0 态之间存在较大的能差, 为 27.49 kcal/mol (见图 4). 而且, 没有找到相应的圆锥交叉点. 因此, 在 S_1 势能面上通过内转化 S_1/S_0 形成 *Trans*- $\text{Min}S_0$ 是不可能的. 然而, 体系可通过诱导 1,3 σ -氢迁移圆锥交叉H-transfer $-S_1/S_0$ 内转化形成基态产物thiolthioketene, 在CASSCF(10,8)-MP2/6-311+ G*水平上能垒为 16 kcal/mol . 此外, 图 6 描述了H-transfer- S_1/S_0 处的梯度差矢量 x_1 [$x_1 = \partial(E_2 - E_1)/\partial q$]和

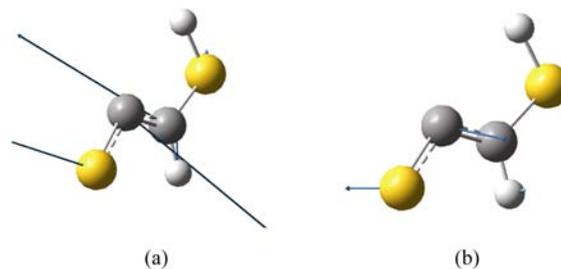


图 6 圆锥交叉点H-transfer- S_1/S_0 的能量梯度差矢量 x_1 [$x_1 = \partial(E_2 - E_1)/\partial q$] (a)和非绝热耦合矢量 x_2 [$x_2 = \langle \Psi_1 | \partial H / \partial q | \Psi_2 \rangle$](b)

非绝热耦合矢量 x_2 [$x_2 = \langle \Psi_1 | \partial H / \partial q | \Psi_2 \rangle$]^[2,3]. 非绝热耦合矢量主要与平面弯曲行为相关, 而梯度差矢量主要与C—C键的伸缩及分子平面内 \angle SCS的弯曲相关, 这些将导致生成基态 thiolthioetene. 我们发现 *Trans*-MinS₀热活化时需要克服高达 74.14 kcal/mol 的能垒, 表明经过过渡态H-TS (S₀)的路径在能量上是不利的.

4 结论

我们用理论计算研究了 1, 2-dithiete 的光化反应机理, 反应的所有结构都用 Gaussian 03 程序包在 CASSCF (10, 8)/ 6-31G*水平下确定. 为了得到更为

精确的能量, 在CASSCF(10,8)-MP2/6-311+G*理论水平下, 进行了单点能计算. 单重态和三重态自旋-轨道耦合(SOC)矩阵元采用完全活性空间多组态相互作用(CASCI)波函数并结合完全Pauli-Breit 旋轨耦合算符(\hat{H}_{SO})^[12,13], 包含单电子项(\hat{H}_{SO1})和双电子项(\hat{H}_{SO2})进行了计算. 同时讨论了自旋轨道耦合机制. 用完全 Pauli-Breit 旋轨耦合算符(\hat{H}_{SO})计算了单中心和双中心 SOC 作用的相对大小. 根据计算结果标题反应经历不同的反应路径, 在图 7 中给以概括.

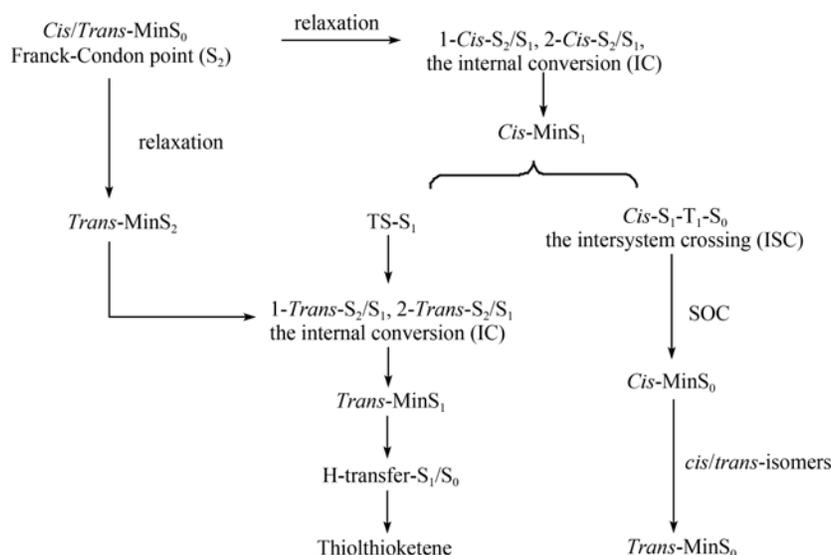


图 7 反应路径

我们计算的结果表明 1,3-dithiol-2-one的光解导致了 *trans*-dithioglyoxal (*Trans*-MinS₀) 和 thiolthioe-

tene的形成, 其中前者为主要产物. 计算结果和实验结论一致.

致谢 本工作得到天水师范学院“青蓝”工程项目资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Celani P, Robb M A, Garavelli M, Bernardi F, Olivucci M. Geometry optimisation on a hypersphere. Application to finding reaction paths from a conical intersection. *Chem Phys Lett*, 1995, 243(1): 1—8[DOI]
- 2 Reguero M, Olivucci M, Bernardi F, Robb M A. Excited-state potential surface crossings in acrolein: A model for understanding the photochemistry and photophysics of α,β -enones. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(5): 2103—2114[DOI]
- 3 Celani P, Ottani S, Olivucci M, Bernardi F, Robb M A. What Happens during the Picosecond Lifetime of 2A1 Cyclohexa-1,3-diene? A

- CAS-SCF Study of the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(22): 10141—10151 [\[DOI\]](#)
- 4 Diehl F, Meyer H, Schweig A, Hess B A, Fabian J J. 1,2-Dithiete is more stable than 1,2-dithioglyoxal as evidenced by a combined experimental and theoretical IR spectroscopic approach. *J Am Chem Soc*, 1989, 111(19): 7651—7653 [\[DOI\]](#)
 - 5 Schulz R, Schweig A, Hartke K, Koester J. Theory and application of photoelectron spectroscopy. 100. Variable-temperature photoelectron spectral study of 1,3-dithiol-2-one and 4,5-disubstituted 1,3-dithiol-2-ones. Thermal generation of 1,2-dithiete, 3,4-disubstituted 1,2-dithietes, and dialkyl tetrathiooxalates. *J Am Chem Soc*, 1983, 105(14): 4519—4528 [\[DOI\]](#)
 - 6 Vijay D, Sastry G N. Peculiar basis set dependence of the energetics of C₂S₂H₂ isomers. In search of adequate and affordable basis set for routine calculations. *J Mol Struct (Theochem)*, 2005, 723(2): 71—78 [\[DOI\]](#)
 - 7 Mucha M, Pagacz M, Mielke Z. Infrared detection of dithioglyoxal from photolysis of 1,3-dithiol-2-one in solid argon and nitrogen. *Chem Phys Lett*. 2008, 458(1-3): 39—43 [\[DOI\]](#)
 - 8 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03 (Revision-B.01). Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
 - 9 Bearpark M J, Mebel M A. A direct method for the location of the lowest energy point on a potential surface crossing. *Chem Phys Lett*, 1994, 223(3): 269—274 [\[DOI\]](#)
 - 10 Ragazos I N, Robb M A, Bernardi M, et al. Optimization and characterization of the lowest energy point on a conical intersection using an MC-SCF lagrangian. *Chem Phys Lett*, 1992, 197(3): 217—223 [\[DOI\]](#)
 - 11 He H Y, Fang W H. A CASSCF/MR-CI study toward the understanding of wavelength-dependent and geometrically memorized photodissociation of formic acid. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(51): 16139—16147 [\[DOI\]](#)
 - 12 Danovich D, Marian C M, Neuheuser T, Peyerimhoff S D, Shaik S. Spin-orbit coupling patterns induced by twist and pyramidalization modes in C₂H₄: A quantitative study and a qualitative analysis. *J Phys Chem A*, 1998, 102(29): 5923—5936 [\[DOI\]](#)
 - 13 Isobe H, Yamanaka S, Kuramitsu S, Yamaguchi K. Regulation mechanism of spin-orbit coupling in charge-transfer-induced luminescence of imidazopyrazinone derivatives. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(1): 132—149 [\[DOI\]](#)
 - 14 The version for personal computers was compiled by Granovsky A A, Moscow State University
 - 15 Conti I, Marchioni F, Credi A, Orlandi G, Rosini G, Garavelli M. Cyclohexenylphenyldiazene: A simple surrogate of the azobenzene photochromic unit. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(11): 3198—3210 [\[DOI\]](#)
 - 16 Chen H, Li S H. Theoretical study on the photolysis mechanism of 2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(38): 13190—13199 [\[DOI\]](#)
 - 17 Shaik S. Triplet [2 + 2] cycloadditions. Spin-inversion control of stereoselectivity. *J Am Chem Soc*, 1979, 101(12): 3184—3196 [\[DOI\]](#)
 - 18 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(7): 1773—1786 [\[DOI\]](#)
 - 19 Su M D. The role of spin-orbit coupling and symmetry in photochemical rearrangements of unsaturated cyclic ketones. *Chem Phys*, 1996, 205: 277—308 [\[DOI\]](#)
 - 20 Turro N J. *J. Modern Molecular Photochemistry*. Sausalito, CA: University Science Books. 1991

Theoretical study of deactivation and isomerization pathways of 1,2-dithiete in excited electronic states

LÜ LingLing^{1*}, YANG Sheng¹, WANG XiaoFang¹, YUAN Kun¹, LIU XinWen¹ & Wang YongCheng²

1. College of Life Science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui, Gansu 741001, China

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

Abstract: The potential energy surface crossings for 1,2-dithiete have been investigated using the complete active space self-consistent field (CASSCF) method. Using the full Pauli-Breit spin-orbit coupling (SOC) operator (\hat{H}_{SO}), that consists of the one-electron (\hat{H}_{SO1}) and two-electron (\hat{H}_{SO2}) terms, we estimated the strengths of the SOC (198.37 when symmetry is imposed, and 211.35 cm^{-1} with no symmetry constraints), which plays an essential role in the spin transitions between different spin states. The calculations showed that the photolysis of 1,3-dithiol-2-one leads to the formation of trans-dithioglyoxal (*Trans*-MinS₀) as a primary product which subsequently gives a secondary product identified as thiolthioketene. Our calculated results are in good agreement with experimental observations.

Keywords: 1,2-dithiete, surface crossings, spin-orbit coupling, group theory