

52 Ha

1723-II

H₂S₂ (2)

1941

Fehér F., Baudler M.

Z. Elektrochem. 1941, 47, 844-8

"Contributions to the chemistry
of sulfur. The Raman spectrum and
constitution of hydrogen disulfide"

C.A., 1942, 4043⁷

II -555

H_2S_2 (V_i , copytype)

1949

Wilson M.K., Badger R.M.

J.Chem.Phys., 1949, 17, 1232-1261.

The infrared spectrum and molecular
configuration of hydrogen persulfide.

C.A., 1950, 44, 4784i

II-553

S_2X_2 (V_i силовые постоянные

$X = H, D, F, Cl, Br, CH_3$

1958

Hooge F.N., Ketelaar J.A.A.

Recueil trav. chim., 1958, 77, N 9-10, 902-910 (англ.)

Отнесение колебательных частот молекул

РЖХ, 1959, № 16,

56103

10

~~7-1~~

H₂S₂

S. Zengin, P. A. Giguère 1959

Can. J. Chem. 37, 632-4

И.К. сульфид крафтала. H₂S₂.

Измерения в обл. 500-3500 см⁻¹.

Кауцен-^{нбд} сульфид вместе с данными
с 53. И.К. сульфо ● для газа и раствора
14689 б-сульфа для мидк производим вана
отнесение газом

H_2S_2

$H_2S_2^+$

Kiger R.W., Hobrock B.G., 1962
J. Ph. Ch., 1962, 66, 1214
Полезные ископаемые H_2S_2

у

(OHF)

D(HS-SH)

1287-11
Bop

I (H_2S_2)

1962

B9p - 184a - IV

 H_2S_2 CF_3SH CF_3SD

we measure

The infrared spectrum and barriers hindering internal rotation in H_2S_2 , CF_3SH , and CF_3SD . R. L. Redington (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa.). *J. Mol. Spectry*. 9, 469-76(1962); cf. Fateley and Miller, *CA* 56, 4268a. The absorption spectra of gaseous H_2S_2 , 70-167 cm^{-1} (rotational band) and 337-516 cm^{-1} (torsion band), and of gaseous CF_3SH and CF_3SD , 125-1200 cm^{-1} (infrared), are illustrated and discussed from the standpoint of relating the -SH internal rotation to groups other than -CH₃. Barriers hindering internal rotation are suggested as about 2400 cm^{-1} for H_2S_2 and 425 cm^{-1} for CF_3SH , and the suggested potential function implied that the H_2S_2 geometrical dihedral angle probably was near to 90°. Assignments of the CF_3SH bands are tabulated.

Robert A. Bleidt

426/1-1424
B-9-17-68

C. A. 1963. 58. 7

6345 g

H_2S_2

CF_3SH

CF_3SD

и.к.

(V₀)

Х. 1963. 24

ВР - II - 1424

24 Б203. Инфракрасный спектр и барьеры, тормозящие внутреннее вращение молекул H_2S_2 , CF_3SH и CF_3SD . Redington R. L. The infrared spectrum and barriers hindering internal rotation in H_2S_2 , CF_3SH , and CF_3SD . «J. Molec. Spectrosc.», 1962, 9, № 6, 469—476 (англ.)

В спектре поглощения газообразного H_2S_2 (в области 70—520 $см^{-1}$) измерено несколько линий в области 70—167 $см^{-1}$, принадлежащих, по-видимому, чисто вращательным переходам, и линии в области 337—516 $см^{-1}$, образующие полосу с началом ${}^RQ_0 = 419,9$ $см^{-1}$, отнесенную к крутильному колебанию молекулы. Измерены также спектры поглощения газообразных CF_3SH и CF_3SD в области 100—1200 $см^{-1}$. Предложенное отнесение основных частот CF_3SH совпадает с литературными данными (РЖХим, 1960, № 17, 68391) за исключением частоты $\nu_9(a')$, для которой рекомендовано значение 906 $см^{-1}$. На основании полученных данных по основным частотам крутильных колебаний вычислены значения потенциальных барьеров заторможенного внутреннего вращения 2400 $см^{-1}$ для H_2S_2 и 425 $см^{-1}$ для CF_3SH в предположении, что двугранный угол в H_2S_2 близок к прямому. В. Юнгман

1962

ВР - 184a - IV

H_2S_2

В90-184а-IV

1962

В90-184а-IV

10 Д172. ИК-спектры и высоты барьеров заторможенного внутреннего вращения в H_2S_2 , CF_3SH и CF_3SD . Redington R. L. The infrared spectrum and barriers hindering internal rotation in H_2S_2 , CF_3SH , and CF_3SD . «J. Molec. Spectrosc.», 1962, 9, № 6, 469—476 (англ.)

В области частот $2000-70\text{ см}^{-1}$ с применением кювет многократного отражения (длины пути до 7,5 м) при $t = 25^\circ\text{C}$ исследованы спектры поглощения газообразных H_2S_2 , CF_3SH и CF_3SD . Из наблюдаемых значений частот крутильных колебаний молекул оценены высоты барьеров заторможенного внутреннего вращения: 2400 см^{-1} для H_2S_2 и 425 см^{-1} для CF_3SH . Из вида потенц. ф-ции предположено, что угол между плоскостями в молекуле H_2S_2 близок к 90° . Произведено полное отнесение полос, наблюдаемых в спектрах CF_3SH и CF_3SD .
Н. Ярославский

10.1963.108

H₂S₂ (cp, Vo)

1963

BP- XII 590

Fehér Z F., Seyfried K.

BP- II -1582

Z. anorgan. und allgem. Chem., 1963, 322, N3-4, 1627H (Hem.)

Beiträge zur Chemie des Schwefels. LX. Bestimmung des
Hemmpotentials der inneren Rotation des Disulfans.

Plt. Sum., 1965
65596

HO



(cp)

Forthcoming

BP-1619-II; BP-5031-II

1963

H₂S₂ (J), C₂H₅SH (J), H₃S⁺ (H_f),

H₂S (A), CH₅S⁺ (H_f), CH₃SH (A)

Hobrock B.G., Kiser R.W.

J. Phys. Chem., 1963, 67, N 3,
648-650 (AMM.)

Electron impact investigations of
sulfur compounds. II. 3- methyl - 2 2
thiabutane, 4- thia -1 - pentene, and
3,4 - dithiahexane

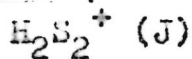
PX., 1964, 7 Б 85

Есть оригинал.

М.Ю

F-1287

1963

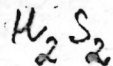


Kiser Robert W., Hobrock Bride G.
The ionization potential of hydrogen disulfide (H_2S_2). "J. Phys. Chem.", 1962, 66, N 6, 1214 (Amer.)

PX., 1963, 4, 5 40

M

E43 80.



Stiles D. A. et al.

1966

Canad. J. Chem., 44, ~18, 2149.

формам из негидрогенов VI группы.
I. Мбергге H_2S , H_2S_2 и D_2S .

(CcccIII- H_2S)

H_2S_2

1967

6 Д131. Сравнительное изучение силовых постоянных молекулы перекиси водорода и дисульфана. Морозов В. П., Сторчай Н. Т. «Ж. физ. химии», 1967, 41, № 1, 86—92

Силовые постоянные молекулы H_2O_2 рассчитаны тремя методами, которые приводят к хорошо согласующимся результатам. Силовые постоянные H_2S_2 следует считать ориентировочными. Сравнение величин k_q и k_u для рассматриваемых молекул и пары H_2O-H_2S показывает, что упругие свойства связей $O-H$ и $S-H$ незначительно изменяются при переходе $H_2O \rightarrow H_2O_2$ и $H_2S \rightarrow H_2S_2$, тогда как соответствующие силовые постоянные, характеризующие упругие свойства валентных углов, заметно изменяются.

9.1967. 68

⊠

H₂S₂

1987

copy
un. no. 5.

44351y Molecular structure and the force constants of hydrogen disulfide. Numan Zengin (Univ. Ankara, Turkey). *Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara* 16(2), 9-17(1967)(Eng). The mol. configuration of H₂S₂ is discussed and the C₂-sym. structure model is proposed on the basis of its similarity with S₂Cl₂ and H₂O₂. The force consts. of H₂S₂ are calcd. by means of a quadratic potential function assumed for the C₂-model and by using the 2509-, 882-, 509-, and 202-cm.⁻¹ sym. and 2577- and 886-cm.⁻¹ unsym. fundamental vibration frequencies which are detected both in the ir and Raman spectra. The force consts. calcd. for H₂S₂ in dynes/cm. $\times 10^{-5}$ are as follows: k_{S-H} 3.69; $k_{S-H'}$ 0.07; k_{S-S} 2.53; δ_{SSH} 0.95; $\delta_{SSH'}$ 0.25 and γ 0.1. The force const. k_{S-S} of 2.512×10^5 dynes/cm. reported earlier is in good agreement with the present work. V. Kalpagam

C.A. 1968. 68. 10

1967

H₂S₂ 16 pages(U.K. Underg)
v_i

82712z Infrared spectrum of solid hydrogen disulfide. Numan Zengin (Univ. Ankara, Turkey). *Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara, Ser. A* 16(1), 1-7(1967)(Eng). Cryst. H₂S₂ films (max. thickness 10 μ) on NaCl or CsI disks showed no ir bands at 1100-2200 cm.⁻¹ or above 5000 cm.⁻¹ Fundamental bands, in cm.⁻¹ (intensity), at 501 (w), satellite at 518, correspond to S-S stretching vibration, ν_3 , doublet; at 868 (vs), to S-H bending, ν_6 ; at 890 (vs), to the sym. bending mode, ν_2 ; at 2480 (vs), to the unsym. stretching, ν_5 ; and at 2495 (s), to the sym. S-H stretching, ν_1 . A band at 1070 (m) must be a combination of ν_6 and an undetected torsional frequency, ν_4 , of 202. Weak bands at 857 (vw) and 881 (vw) are isotopic. Combination bands are at 814 (w) and 940 (w), from ν_6 and a lattice vibration of 65-70; at 2380 (vw) and 2590 (vw), from ν_5 and a lattice frequency of 120; and at 2960 (w), 2995 (vw), and 4840 (vw), from $\nu_3 + \nu_5$, $\nu_5 + \nu_6$, and $\nu_1 + \nu_6$, resp. These bands correlate well with Raman bands from spectra of liquid and gaseous phases. R. W. Raiford, Jr.

C.A. 1968. 68. 18

H₂S₂

XII-1853

1968

(62454) Determination of the structure of gaseous disulfane by electron diffraction. Winnewisser, Manfred; Haase, Joachim (Univ. Kiel, Kiel, Ger.). *Z. Naturforsch.*, A 1968, 23(1), 56-60 (Ger). Bond distances and angles for gaseous H₂S₂ are: $d(\text{S-H}) = 1.352 \pm 0.015$ Å, $d(\text{S-S}) = 2.055 \pm 0.001$ Å, $\alpha = 91^\circ 57'$, and $\eta = 90^\circ 37' \pm 3'$, where α is the H-S-S bond angle and η is the dihedral angle. The 1st 3 values were deduced from electron diffraction data, and the dihedral angle from microwave data.

W. J. Burkhard

69-XII-829

C.A. 1968. 69. 16

H₂S₂

XII-1853

1968

6.7.8 - 11.11 - 1968

21 B153. Структура газообразного дисульфана по данным рассеяния электронов. Winnewisser Manfred, Haase Joachim. Elektronenbeugungsmessungen zur Struktur des gasförmigen Disulfans. «Z. Naturforsch.», 1968, 23a, № 1, 56—60 (нем., рез. англ.)

Проведено измерение дифракции электронов нестойким газообразным дисульфаном с использованием секторного микрофотометра. Результаты этих измерений, наряду с данными по МВ спектрам, позволили установить следующие молекулярные параметры для H₂S₂: $d(S-H) = 1,352 \pm 0,015 \text{ \AA}$, $d(S-S) = 2,055 \pm 0,002 \text{ \AA}$, угол (HSS) = 91°57' диэдрич. угол = 90°37' ± 3'. Резюме:

X. 1968. 21

HSSH

М. В. Виноградов

10 Б270. Миллиметровый вращательный спектр HSSH и DSSD. I. Q-ветви. Winnewisser Gisbert, Winnewisser Manfred, Gordy Walter. Millimeter-wave rotational spectrum of HSSH and DSSD. I. Q branches. «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 8, 3465—3478 (англ.)

В диапазоне 80—200 Гц исследованы вращательные спектры молекул $\text{HS}^{32}\text{S}^{32}\text{H}$, $\text{HS}^{32}\text{S}^{34}\text{H}$, $\text{HS}^{32}\text{S}^{34}\text{D}$. Идентифицированы сильные линии Q-ветви и слабых линий P- и R-ветвей и сателлиты Q-ветвей $\text{HS}^{32}\text{S}^{32}\text{H}$, соответствующие переходам в первых возбужденных состояниях крутильного колебания и вал. кол. связи S—S. Альтернирование интенсивности соседних линий в отношении 3:1, обусловленное ядерной спиновой статистикой, свидетельствует о наличии в HSSH оси симметрии C_2 . Обработка спектров выполнена в приближении вытянутого слегка асимм. волчка с учетом центробежного растяжения 2-го и 4-го порядков. Из частот линий основного

tion o.
mur

ж. 1969. 10

состояния методом наименьших квадратов найдены комбинации вращательных постоянных $A-B=139885,09$ ($HS^{32}S^{32}H$), $139913,52$ ($HS^{32}S^{34}SH$) и $69916,28$ ($DS^{32}S^{32}D$), $A-1/2(B+C)=139886,61$; $139914,88$ и $69916,42$, $C-B=-3,08$; $-2,99$ и $-0,293$ Мгц и центробежных постоянных $D_{JK}-H_{KJ}=-0,702 \cdot 10^{-3}$, $-0,349 \cdot 10^{-2}$ и $-0,354 \cdot 10^{-2}$ Мгц, $H_{JK}=-0,938 \cdot 10^{-5}$, $-0,895 \cdot 10^{-5}$ и $-0,175 \cdot 10^{-4}$ Мгц. Из значений вращательных постоянных, а также из электронографич. данных по длине связи $S-S=2,055 \pm 0,001$ А и величине угла $\angle SSH=91^{\circ}57' \pm 30'$ определены длина связи $S-H=1,327 \pm 0,007$ и двугранный угол $\eta=90^{\circ}36' \pm 3'$ в HSSH и $\eta=90^{\circ}14' \pm 2'$ в DSSD. Обнаружено обусловленное внутренним вращением почти одинаковое и слабо зависящее от I дублетное расщепление линий возбужденных состояний. Для возбужденного состояния крутильного колебания величина дублетного расщепления составляет $15,99$ Мгц. Асимметрия HSSH в возбужденном состоянии крутильного колебания больше, а в возбужденном состоянии вал. кол. связи $S-S$ меньше, чем в основном состоянии. Барьер внутреннего вращения связей $S-H$ вокруг связи $S-S$ значительно выше барьера вращения связей $O-H$ вокруг связи $O-O$ в O_2H_2 .

М. Р. Алиев

1968

15562d Millimeter-wave rotational spectrum of hydrogen disulfide and deuterium disulfide. I. Q branches. Winnewisser, Gisbert; Winnewisser, Manfred; Gordy, Walter (Duke Univ., Durham, N.C.). *J. Chem. Phys.* 1968, 49(8), 3465-78 (Eng). The Q-branch rotational lines of H_2S_2 have been measured in the frequency range 80-200 Gc./sec., those of D_2S_2 , in the range from 60 to 220 Gc./sec. For HSSH, measurements were made on the torsional vibrational state $v_t = 1$, and the S-S bond-stretching vibrational state $v_s = 1$ as well as on the ground state. The mols. are the most nearly accidentally symmetric tops of any so far reported. Wang's asymmetry parameter $b_p = (C - B)/(2A - B - C)$ for the ground vibrational state of $\text{H}^{32}\text{S}^{32}\text{SH}$ is found to have the value $b_p = -1.10 \times 10^{-5}$; for $\text{H}^{32}\text{S}^{34}\text{SH}$, $b_p = -1.07 \times 10^{-5}$; for $\text{D}^{32}\text{S}^{32}\text{SD}$, $b_p = -2.10 \times 10^{-6}$. The asymmetry increases markedly with the torsional oscillation: for $\text{H}^{32}\text{S}^{32}\text{SH}$ when $v_t = 1$, $b_p = -4.055 \times 10^{-6}$; it decreases with the S-S stretching: for $\text{H}^{32}\text{S}^{32}\text{SH}$ when $v_s = 1$, $b_p = -7.72 \times 10^{-6}$. The mol. is found to have the non-

C.A. 1969.70.4

planar chain structure HSSH, with the structural parameters having the values: $d_{SH} = 1.327 \text{ \AA.}$, $d_{SS} = 2.055 \text{ \AA.}$, $\angle HSS = 91.32^\circ$, and the dihedral angle $\eta = 90^\circ 36'$. The barrier to relative internal rotation of the two SH groups is evidently very high, much higher than in H_2O_2 . The internal rotational splitting of the ground vibrational state is too small to be resolved. In the torsional vibrational state $v_t = 1$ it was found to be $2\Delta\nu = 15.99 \text{ Mc./sec.}$ The near orthogonality of the bond angles, the S-S length, and the high barrier to internal rotation indicate significant π bonding through the mechanism of hyperconjugation.

RCJQ

1968

 H_2S_2

2 Д372. Новые исследования ИК-спектров H_2S_2 и D_2S_2 и вычисление молекулярного силового поля. Winnewisser Brenda P., Winnewisser Manfred. New measurements of the infrared spectrum of H_2S_2 and D_2S_2 and evaluation of the molecular force field. «Z. Naturforsch.», 1968, 23a, № 6, 832—839 (англ.)

Получены ИК-спектры H_2S_2 и D_2S_2 в области 4000—250 cm^{-1} . Уточнено отнесение полос основных колебаний, валентных колебаний и комбинационных полос H_2S_2 . С учетом шести основных частот H_2S_2 и двух асимметричных основных частот D_2S_2 произведено определение общего валентного силового поля. Установлено, что только диагональные силовые постоянные можно определить на основе полученных данных. Библ. 20. Э. К.

ф. 1969. 27

1968

 H_2S_2

сильн. пог.

6 Б213. Новые измерения инфракрасного спектра H_2S_2 и D_2S_2 и расчет молекулярного силового поля. Winnewisser Brenda P., Winnewisser Manfred. New measurements of the infrared spectrum of H_2S_2 and D_2S_2 and evaluation of the molecular force field. «Z. Naturforsch.», 1968, 23a, № 6, 832—839 (англ.)

В области $4000—250\text{ см}^{-1}$ выполнены повторные измерения ИК-спектров H_2S_2 в жидк. и газ. состоянии наряду со спектрами D_2S_2 . Уточнено отнесение частот колебаний и рассчитано силовое поле H_2S_2 в схеме валентных сил. Значения силовых диагональных коэф. найдены равными $F_{SH}=4,08—4,09\text{ мдин/А}$, $F_{SS}=2,52—2,62\text{ мдин/А}$, $F_{\alpha}=0,83—0,85\text{ мдин А/рад}^2$ и $F_{\tau}=0,0926\text{ мдин А/рад}^2$ при молек. параметрах $r(S-H)=1,352$, $r(S-S)=2,055\text{ А}$, $\alpha(HSS)=91^{\circ}57'$, $\tau(\text{диэдрич. угол})=90^{\circ}37'$. Б. Рассадин

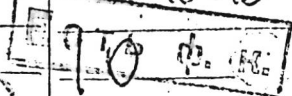
X. 1969. 6

S_2Cl_2 ; S_2Br_2 ; H_2O_2 ; (средне. иб. .
 H_2S_2 ; D_2O_2 ; (амплитуды
колеб.; симмет.) 1969 12

Elvehed T.; Cyvin S. J. XI 164 11

J. Anorg. Allg. Chem. 1969, 370(5-6)
310-16.

Mean amplitudes of vibration
for some X_2Y_2 molecules of C_2
symmetry.



10 (2)
CA, 1970, 12, 153057

12 Б42. Теоретическое изучение барьеров внутренне-1969
го вращения в персульфиде водорода, HSSH.
Schwartz Maurice E. Theoretical study of the bar-
riers to internal rotation in hydrogen persulfide, HSSH.
«J. Chem. Phys.», 1969, 51, № 10, 4182—4186 (англ.)

Произведен неэмпирич. расчет H_2S_2 методом МО
ЛКАО ССП в базисе гауссовых орбиталей (ГО),
соотв-щих миним. набору наилучших для атома СТО
(4 ГО для 1s, 3 ГО для 2s, 2p, 3s и 3p атома S и 3 ГО
для 1s атома H с $\phi_{1s}=1,2$) и опробованном в расчете
 H_2S , для диэлектрич. углов (ДУ) 0,90, 135 и 180°. Мини-
мум энергии получен в области ДУ 90—100°, что согла-
сется с эксперим. значением 90,5°. Максимум заселен-
ности перекрывания S—S также наблюдается при ДУ
90°, что подтверждает гипотезу о сверхсопряжении, обыч-
но используемую для объяснения наблюдаемой конфигу-
рации. Значения барьеров внутреннего вращения: *цис*-7,4
и *транс*-1,9 ккал/моль, и они носят характер отталкива-
ния.

А. П. Клягина

H_2S_2
кв.-мех.
расчет,
ГО

Х. 1970.

12

24935w Theoretical study of the barriers to internal rotation in hydrogen persulfide, HSSH. Schwartz, Maurice E. (Univ. of Notre Dame, Notre Dame, Indiana). *J. Chem. Phys.* 1969, 51(10), 4182-6 (Eng). HSSH has been studied by the ab initio SCF MO method for the 4 dihedral angles, 0° , 90° , 135° , and 180° . The basis set consisted of Gaussian orbital expansions of best-atom Slater-type orbitals through $3p$, tested in other calcs. on H_2S . The mol. has a calcd. energy min. for a dihedral angle in the range $90-100^\circ$, in fair agreement with expt. (about 90.5°). the cis barrier is high (7.4 kcal), but the smaller trans barrier (1.9 kcal) seems low for consistency with exptl. studies of the torsional vibrational levels. The S-S overlap population shows a pronounced max. near a dihedral angle of 90° , just where the total energy shows a min. This reflects larger S-S bonding character near equil. and furnishes semiquant. support for the discussion based on hyperconjugation used by the experimentalists to explain the structure. A partitioning of the total energy into attractive and repulsive components shows that both cis and trans barriers are dominated by the repulsive component (this is also true if the wavefunctions are scaled to satisfy the virial theorem).

RCJQ

HSSH

ψ_0

C.A. 1970. 79.6

1969

11 12

1970

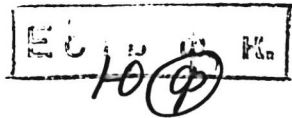
$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{S}_2 \end{array} \right\}$ (geom. compari., 26) XI 1458

Hillier I. H., Saunders V. R., Wyatt J. F.,

Trans. Faraday Soc., 1970, 66, v11, 2665-
2670 (cont.)

Theoretical study of the electronic
structure and barriers to rotation
in H_2O_2 and H_2S_2 .

Proc. Xuv, 1971, 9617



1970

 H_2S_2 ν_0 ul. sup.
pacific

103908t Quantum mechanical calculations on barriers to internal rotation. V. Barrier to internal rotation in hydrogen persulfide. Veillard, Alain; Demuynck, J. (Inst. Chim., Strasbourg, Fr.). *Chem. Phys. Lett.* 1970, 4(8), 476-8 (Eng). The cis and trans barriers to internal rotation of H_2S_2 were detd. as 9.33 and 5.99 kcal/mole, resp., through ab initio calcs. Although the cis-barrier of H_2S_2 is similar to that of H_2O_2 (theoretical value 10.9 kcal/mole), the trans-barrier of H_2S_2 is much higher (theoretical value for H_2O_2 = 0.6 kcal/mole) in agreement with conclusions drawn by G. Winnewisser, *et al.* (1968) from the mm-wave rotational spectrum of H_2S_2 . One p orbital describing an unshared electron pair of each S occupies the same plane as the S-H bond of the other, and results in some hyperconjugative interaction which contributes a π -bond character to the S-S bond. This can be described qual. by structures of the type $H-S^+ : S-H^-$.

FBIN

C.A. 1970. 72. 20

1970

 H_2S_2 V_0

12 Б43. Барьер внутреннего вращения в персульфиде водорода. Veillard A., Demuynck J. Barrier to internal rotation in hydrogen persulphide. «Chem. Phys. Letters», 1970, 4, № 8, 476—478 (англ.)

Осуществлен неэмпирич. расчет H_2S_2 методом МО ЛКАО ССП в базисе из 58 гауссовых орбиталей (ГО) с фиксированными коэф., полученных из 106 исходных ГО, включающих поляризац. поправки в виде $2h-AO$ ($\varphi=0,4$) на атоме Н и $3d-AO$ ($\varphi=0,55$) на атоме S, для диэдрич. углов (ДУ) 0,60, 120 и 180° с послед. экстраполяцией энергии для других значений ДУ. Минимум энергии и максимум заселенности перекрывания связи S—S найдены для ДУ 91°16'. Получены значения 9,33 и 5,99 ккал/моль для цис- и транс-барьеров, соотв. Они сопоставлены с данными для H_2O_2 и эксперим. данными.
А. П. Клягича

X. 1970

12

4252
HSSH

BP-X11-352, 353

1970

VI,
V5
(47537y) High resolution infrared spectrum of ν and ν_s of disulfane. Winnewisser, Brenda P. (Inst. Phys. Chem., Univ. Kiel, Kiel, W. Ger.). *J. Mol. Spectrosc.* 1970, 36(3), 414-32 (Eng). The ir absorption of HSSH at 2490-2650 cm^{-1} has been measured with high resolu. The anal. of the ν_s and ν_1 bands and the resulting mol. consts. are presented. The assignment and anal. of the spectrum was simplified by the use of a spectrum simulation program. RCKP

C.A. 1971 14 10.

HSSH

В92 Х11-352, 353 1980

7 Д383. ИК-спектр высокого разрешения ν_1 и ν_5 дисульфана. Winnewisser Brenda P. High resolution infrared-spectrum of ν_1 and ν_5 of disulfane. «J. Mol. Spectrosc.», 1970, 36, № 3, 414—432 (англ.)

При высоком разрешении с помощью вакуумного спектрометра с решеткой изучены ИК-спектры поглощения HSSH в газообразном состоянии в области 2490—2650 см^{-1} . Дан анализ двух наблюдаемых полос ν_5 и ν_1 .

Вычислены молекулярные постоянные. Проведено обсуждение полученных результатов. Приведены таблицы и спектры. Библ. 12.

1.

ч. и.

оп. 1981. 79

HSSH

B91-XII-352, 353

1970

12 Б243. Инфракрасный спектр высокого разрешения полос ν_1 и ν_5 дисульфана. Winnewisser Brenda P. High resolution infrared spectrum of ν_1 and ν_5 of disulfane. «J. Mol. Spectrosc.», 1970, 36, № 3, 414—432 (англ.)

М. И.

Исследована вращательная структура ИК-полос вал. кол. связей SH молекулы HSSH с центрами при 2558,64 и 2555,77 см^{-1} . Анализ спектра выполнен в приближении симм. волчка с учетом центробежного искажения. Удвоение ($\sim 3 \text{ см}^{-1}$) линий ветвей R, PQ интерпретировано крутильным туннелированием. Определены значения вращательных и центробежных постоянных HSSH.

М. Р. Алиев

X. 1971. 12

S_2F_2 ; S_2Cl_2 , S_2Br_2 , S_2H_2 , (Vi) 1971
 Se_2Cl_2 ; Se_2Br_2 (сущ. ност,
мерилог. ф. сущ) xπ 964

Ramaswamy K., Jayaraman S.,
Acta Phys. Pol., 1971, A40, N6, 883-9
(англ.)

Molecular force field for some
 X_2Y_2 molecules of C_2 symmetry.

10



CA, 1972, 76, N44, 78628Z

XI - 1136

1971

F_2O , NF_3 , ONF , H_2S_2 (chem. uses, M.H.)

Redington R.L., Glybury A.L.K.,
J. Mol. Spectrosc., 1971, 37(3),
494-576

let's epur? to

H_2S_2

5 Д130. Замечание относительно водородных связей типа S—H—S. Sabin John R. A comment concerning S—H—S type hydrogen bonds. «Int. J. Quant. Chem.», 1971, № 5, 133—136 (англ.)

1971.

водер.
связь

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в сжатом базисе гауссовых ф-ций рассмотрены связанные водородными связями (ВС) системы $(H_2S)_2$ (I) и $H_2S \cdot HS^-$ (II). Для I показано, что все 3 формы (циклическая, разветвленная и линейная) стабильнее 2 молекул H_2S , а линейная форма наиболее стабильна (энергия связи 0,71 ккал/моль, расстояние SS 4,50Å). Потенц. кривая ВС несимметрична и обнаруживает I минимум и плечо. Силовая постоянная асимметричного валентного колебания оценена в $3,7 \cdot 10^5$ дин/см. Для II также стабильны все 3 формы и наиболее стабильна линейная (энергия связи 31,33 ккал/моль, расстояние SS 3,53Å с симметричными потенц. кривой (силовая постоянная $0,85 \cdot 10^5$) и зарядовым распределением, что отвечает структуре $(HS^-)_2H^+$, а не II. Полученные результаты сопоставлены с данными других авторов для систем с группировками F—H—F, O—H—F, O—H—O и N—H—N и отмечено, что системы с катионными и анионными ВС обладают большими энергиями и меньшими длинами ВС, чем

Ф. 1972
52

соответствующие нейтральные. Этот эффект, по-видимому, не зависит от того, является ли ВС катионной или анионной, гетеро- или гомоядерной.

В. Л. Лебедев.

1971

H₂S₂

8 Д180. Электронное строение неподеленных электронных пар. III. H₂S₂, H₂O₂, N₂H₄ и диимиды. Yama-be Hiroko, Kato Hiroshi, Yonezawa Teiji-ro. Electronic structure of lone pairs. III. H₂S₂, H₂O₂, N₂H₄, and diimides. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1971, 44, № 1, 22—27 (англ.)

Полуэмпирическим, методом антисимметризованных МО ССП исследовано электронное строение и обсужде-

+5

оп. 1971.82



по взаимодействие неподеленных электронных пар (НЭП) в H_2S_2 (I), H_2O_2 (II), N_2H_4 (III), N_2H_2 (IV), $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ (V) и N_2F_2 (VI). Рассчитаны электронные плотности, порядки связей, полные энергии, положения энергетич. уровней и энергии и моменты переходов как ф-ции углов поворота (φ) вокруг связей $\text{S}=\text{S}$, $\text{O}=\text{O}$ и $\text{N}=\text{N}$. Минимумы на потенц. кривых для I и II получить не удалось, что, по-видимому, связано с грубостью метода. Наиболее стабильной для III, в согласии с опытом, является конфигурация с $\varphi=90^\circ$. Для IV и V наиболее стабильны *транс*-формы, а для VI — *цис*-форма, что также согласуется с имеющимися опытными данными. Подробно проанализирована роль различных компонентов энергии в определении конфигурации и стабильности молекул.

В. Л. Лебедев

1971

 H_2S_2

17 Б26. Электронное строение соединений с неподеленными парами. III. H_2S_2 , H_2O_2 , N_2H_4 и диимиды. Yama-be Hiroko, Kato Hiroshi, Yonezawa Teijiro. Electronic structure of lone pairs. III. H_2S_2 , H_2O_2 , N_2H_4 , and diimides. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1971, 44, № 1, 22—27 (англ.)

С помощью описанного ранее (РЖХим, 1969, 22Б38) полуэмпирич. варианта метода МО ССП произведен расчет молекул H_2S_2 , H_2O_2 , N_2H_4 , N_2H_2 , N_2F_2 и $N_2(CH_3)_2$ при разных значениях диэдрич. углов (0° , 45° , 90° и 180°). Приведены значения заселенностей АО и атомов, порядков связей, разностей полных энергий (по сравнению со значением для 90°), энергий первого электронного перехода $n \rightarrow \sigma$, отдельных компонент энергии и, в частности, разности $2J_{ij} - K_{ij}$. Для H_2S_2 и H_2O_2 наблюдается такая

расчет

м. н.

+5

X. 1971. 17

+5



же угловая зависимость, как для $N_2(CH_3)_2$ — с увеличением угла заселенность атома S или O возрастает за счет атома H, а полная энергия монотонно убывает от 0° до 180° (без появления минимума около 90°). В случае N_2H_4 полная энергия при 90° меньше, чем при 0° . В динидах с H и CH_3 более устойчива *транс*-форма, а в N_2F_2 *цис*-форма. В N_2H_2 нестабильность *цис*-формы обусловлена отталкиванием остовов, тогда как в N_2H_4 и H_2S_2 член $\Sigma(2J_{ij} - K_{ij})$ также дестабилизирует *цис*-форму.

Сообщ. 1 см. РЖХим, 1969, 15Б44. М. Дяткина



ВВ-Х11-915

Органик
постой

1972

9 БЗЗ. Зависимость электронных уровней энергии дисульфидов от конформации. Boyd: Donald B. Conformational dependence of the electronic energy levels in disulfides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, № 25, 8799—8804 (англ.)

Расширенным методом Хюккеля исследовано электронное строение дисульфида, H_2S_2 (I) и диметилдисульфида (II). Рассчитаны орбитальные энергии, энергии и силы осцилляторов переходов (в приближении виртуальных орбиталей, но с точным расчетом интегралов в выражении для моментов переходов) как функции углов поворота (α) вокруг связей S—S. Для остальных геометрич. параметров приняты эксперим. значения. Для I по данным расчета наиболее выгодна конфигурация с $\alpha=80-90^\circ$ (опыт $90^\circ 36'$) с цис- и транс-барьерами вращения (БВ) 1,5 и 0,9 ккал/моль соотв., что согласуется с данными др. методов расчета. Для II $\alpha \approx 90^\circ$ (оп. 95) и группы CH_3 находятся в шахмат-

ном

(V₀)

Х. 1973, № 9

ной конформации по отношению к связи S—S (в согласии с опытом). Цис- и транс-БВ оценены в 7,0 и 2,2 ккал/моль (опытная оценка верхней границы БВ — 7 ккал/моль) БВ вокруг связи C—S найден равным 1,2 ккал/моль (опыт 1,6). Выгодность указанных перпендикулярных конформаций дисульфидов объяснена тем, что в них минимально отталкивание неподеленных электронных пар (НЭП) атомов S, находящихся на 3p-АО. Хотя заселенности 3d-АО в основных состояниях I и II не очень велики, их включение в базис оказывается важным для интерпретации электронных спектров. Наиболее длинноволновые переходы происходят с занятых МО НЭП на вакантные σ -МО, локализованные на связях S—S. Сильная конформац. зависимость занятых МО НЭП, при отклонении α от 90° должна вызывать батохромный сдвиг и уменьшение интенсивности перехода, что наблюдается при введении вместо метильных групп объемных алкильных заместителей.

В. Л. Лебедев

оттиски 3275

1972

HSSD

 H_2S_2 D_2S_2

м.п., уелм.

1 Б282. Вращательный спектр молекулы HSSD в диапазоне миллиметровых волн. Q_0 -ветвь. Winnewisser Gisbert. Millimeter-wave rotational spectrum of HSSD. Q_0 -branch. «J. Mol. Spectrosc.», 1972, 41, № 3, 534—547 (англ.)

В диапазоне 60—140 Гц исследован МВ-спектр молекулы HSSD. Идентифицированы линии 32 вращательных переходов типа $I_{1,j} \leftarrow I_{0,j}$ и 27 переходов типа $I_{1,j-1} \leftarrow I_{0,j}$ в основном колебательном состоянии. Определены разности вращательных постоянных $A-B=93471,00$, $B-C=148,57$ Мгц и постоянной центробежного искажения $D_1=104,57$ Гц. Из полученных значений $A-B$ и $B-C$ вместе с вращательными постоянными HSSH и DSSD вычислены структурные параметры HSSH: $S-S=2,055$, $S-H$ 1,327 А, SSH $91^\circ 20'$, $\eta(\text{HSSH})=90^\circ 36'$.
М. Р. Алиев

х. 1973 №1

HSSH

DSSD

оттиски 3281

1972

16 B268. Вращательные спектры молекул HSSH и DSSD в миллиметровой области. IV. Ветви P, Q и R спектра HSSH. Winnewisser Gisbert, Helming Paul. Millimeter wave rotational spectrum of HSSH and DSSD. IV. P, Q, and R branches of HSSH. «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 6, 2967—2979 (англ.)

В диапазоне 50—420 Гц исследован МВ-спектр молекулы HSSH. Идентифицировано большое число линий вращательных переходов с $\Delta J=0, \pm 1$ и $\Delta K=0$ и 1 в основном колебательном состоянии. Показано, что удвоение уровней с $|K|=2$ обусловлено гл. обр. недиагональным элементом $(-2|H|+2)$ гамильтониана центробежного искажения, а вклад центробежного искажения в удвоение уровней с $|K|=1$ мал по сравнению с вкладом эффекта асимметрии жесткого волчка. Кроме

X. 1972.

16

того, расположение компонентов K -удвоения уровней с $|K|=2$ обратно их расположению в случае асимм. K -удвоения. Определены вращательные и центробежные постоянные HSSH: $A=146848,170$, $B=6970,430$, $C=6967,689$ Мгц; $D_J=5,399$ Кгц, $D_{JK}=85,510$ Кгц, $D_K=2422,3$ Кгц, $D_1=-8,94$ гц, $D_3=-27,23$ гц. Сообщ.
М. Р. Алиев.

III см. пред. реферат.

HSSH

DSSD

оттиск 3282

1972.

16 Б267. Вращательные спектры молекул HSSH и DSSD в области миллиметровых волн. III. Q-ветви спектра DSSD. Winnewisser Gisbert, Helming Paul. Millimeter wave rotational spectrum of HSSH and DSSD. III. Q branches of DSSD. «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 6, 2954—2966 (англ.)

В диапазоне 200—350 ГГц измерены частоты линий около 350 вращательных переходов с $K=1 \rightarrow 2$ и $K=2 \rightarrow 3$ Q-ветви со значениями J вплоть до 40 молекулы DSSD в основном колебательном состоянии. Обнаружено необычное K-удвоение уровней $|K|=1$ и 2. Показано, что удвоение уровня $|K|=1$ асимметрия жесткого волчка и центробежное искажение дают сравнимый по

X. 1972. 16

величине вклад, а удвоение уровня с $|K|=2$ целиком обусловлено центробежным искажением. Из частот 320 линий методом наименьших квадратов вычислены вращательные и центробежные постоянные: $A=76459, 8512$, $B=6542, 7444$, $C=6542, 7208$ Мгц, $D_J=4,474$ Кгц, $D_{JK}=64,059$ Кгц, $D_K=632,42$ Кгц, $D_1=-17,35$ гц, $D_3=-73,49$ гц. (Сообщ. II см. пред. реферат. М. Р. Алиев

HSSH

DSSD

оттиски 3283

1972.

16 B266. Вращательные спектры молекул HSSH и DSSD в области миллиметровых волн. II. Аномальное K-удвоение в DSSD, обусловленное центробежным искажением. Winnewisser Gisbert. Millimeter wave rotational spectrum of HSSH and DSSD. II. Anomalous K doubling caused by centrifugal distortion in DSSD. «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 6, 2944—2954 (англ.)

Исследован вращательный спектр основного колебательного состояния молекулы DSSD в миллиметровом диапазоне. Показано, что несмотря на крайне низкую асимметрию этой молекулы (параметр асимметрии $b_p = -1,69 \cdot 10^{-7}$) для полного описания спектра нельзя воспользоваться приближением симм. волчка, если даже учесть диагональные центробежные поправки вплоть до поправок $\sim J^8$ и K^8 . Для интерпретации спектра

X. 1972.

16

использован вращательный гамильтониан Кайвелсона — Вильсона, матрица которого в базисе волновой функции симм. волчка содержит диагональные элементы $(K|K\pm 2)$ и $(K|K\pm 4)$. Получены ф-лы для величин расщепления уровней с $K=1$ и $K=2$. Отмечено, что величина расщепления уровня с $K=2$ молекулы DSSD в отличие от всех известных слегка асимм. волчков по порядку (для высоких J на несколько порядков) выше величины расщепления уровня с $K=1$. Это связано с тем, что диагональный элемент $(-2|+2)$ оператора центробежного искажения имеет аномально высокое значение по сравнению с диагональным элементом $(-1|+1)$ оператора энергии жесткого волчка. Определены комбинации вращательных постоянных $A=76459,8512$, $B+C=13085,4651$, $B-C=0,02357$ Мгц и постоянные центробежного искажения $D_J=4,474$, $D_{JK}=64,059$, $D_K=632,45$, $D_1=-17,351$ и $D_3=-73,4916$ Кгц. Сообщ. I см. РЖХим, 1969, 10Б270. М. Р. Алиев

HSSH

оттиски 3284

1972.

2 Б270. Прямое наблюдение аномального K -удвоения, вызванного центробежным искажением в HSSH. Winnewisser Gisbert. Direct observation of the anomalous K doubling caused by centrifugal distortion in HSSH. «J. Chem. Phys.», 1972, 57, № 4, 1803—1804 (англ.)

Исследован МВ-спектр HSSH (I) в основном колебательном состоянии в области $\sim 68\,000\text{--}200\,000$ Мгц ($2 \leq J \leq 43$). Для переходов rP_2 -ветви I в области $\sim 100\,000\text{--}200\,000$ Мгц ($35 \leq J \leq 43$) наблюдалось аномальное K -удвоение вращательных линий, обусловленное центробежным искажением. Аномалия заключалась в том, что в отличие от других молекул типа асимм. волчка, где энергия уровня $J_{2,J-2}$ всегда выше энергии уровня $J_{2,J-1}$, для I порядок этих уровней инвертирован.

А. П. Александров

(м.п.)

XII-1084

X. 1973. №2.

HSSH

XII-1084

1472

1 Д182. Прямое наблюдение аномального K -удвоения в HSSH, обусловленного центробежным искажением. Winnewisser Gisbert. Direct observation of the anomalous K doubling caused by centrifugal distortion in HSSH. «J. Chem. Phys.», 1972, 57, № 4, 1803—1804 (англ.)

Обнаружены и идентифицированы новые линии 13 вращательных переходов ветви rP_2 , одного перехода ветви pR_1 , семи переходов ветви pR_2 и двух переходов ветви rR_0 в микроволн. спектре молекулы HSSH в основном колебательном состоянии. Так же, как в предыдущих работах по изучению HSSH и DSSD, найдено аномальное удвоение уровней с $|K|=2$, обусловленное недиагональными матричными элементами $(-2|H|+2)$ центробежного гамильтониана 2-го порядка. Полученные ранее значения вращательных и центробежных постоянных удовлетворительно воспроизводят частоты вновь обнаруженных линий.

М. Р. Алиев

оттиски 3284

(и.п.)

Р. № 9. 1973. 1

1973

HSSH

CH₃SH(CH₃)₂SKb, mex.
packet

48501e AB initio calculations on large molecules using molecular fragments. Development of an analytical tool and extension to molecules containing second row atoms. Christoffersen, Ralph E.; Nitzsche, Larry E. (Dep. Chem., Univ. Kansas, Lawrence, Kans.). *Comput. Chem. Res. Educ., Proc. Int. Conf.* 1973, 2, 4/249-4/293 (Eng). Edited by Hadzi, D. Elsevier: Amsterdam, Neth. The viability of the mol. fragment procedure as an anal. tool for the study of large mol. systems is discussed, and indications of the nature of the information that can be obtained and the general utility of the procedure are presented via studies of mols. contg. 1st row atoms. The possibility of extension of the procedure to mols. contg. 2nd row atoms is also discussed, via calcs. on several prototype mols. contg. sulfur as the heteroatom, including HSSH, MeSH, Me₂S, and thiophene. A variety of geometric and electronic structure properties were calcd., and comparisons were made to exptl. results and other calcs.

C.A. 1975, 83 iv 6

+2



HAAH; HABX; H₂ABH; H₂AAH₂
(A = C, N; O, S; B = N, O; X = O, S, N) (1973)

Nakatsuji H.

J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N7, 2084-2095
(англ.)

XI 3453

Electrostatic force theory for a
molecule and interacting molecu-
les. III. Overlap effect on the ato-
mic dipole and exchange forces,¹²
orbital following  and preceding, and
the shapes of $X_m A B Y_n$ molecules.

Publ. Jpn. 1973, 19527

HO Φ

41227.9121
Ch, TC

96115 02
 H_2S_2 (Di)

1974
#4-8010

Barnes A.J., Hallam M.E., Howells J.D.R.
Photolysis of hydrogen sulphide in
low-temperature matrices. "J. Mol.
Struct.", 1974, 23, N 3, 463-467

(англ.)

0268 пик

ИЗДАНИЕ

243 246-2652 74

ВИНИТИ

HSSH

1974

12 Д125. Свойства МО дисульфида HSSH. Boyd Donald B. Sequence and shape of the molecular orbitals of the disulfide HSSH. «J. Phys. Chem.», 1974, 78, № 15, 1554—1563 (англ.)

Методом МО ЛКАО в валентном приближении при полном пренебрежении диффер. перекрыванием с учетом возбужденных конфигураций исследовано электронное строение дисульфида HSSH в различных конформациях. Установлено качественное совпадение результатов расчета с теми, которые получены автором ранее расширенным методом Хюккеля. Приведены карты электронной плотности отдельных МО. Вычислены $\lambda_{\text{макс}}$ и интенсивность первого электронного перехода как ф-ции угла вращения. Найдены величины потенциалов ионизации, барьер внутреннего вращения, распределение эффективных зарядов, дипольный момент, которые сопоставлены с имеющимися эксперим. данными и результатами других расчетов.

И. Станкевич

Электр.
строени.

Ф. 1974. N12

HSSH

1974

2 Б24. Последовательность и форма молекулярных орбиталей дисульфида HSSH. Boyd Donald B. Sequence and shape of the molecular orbitals of the disulfide HSSH. «J. Phys. Chem.», 1974, 78, № 15, 1554—1563 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в приближении ППДП/2 с учетом $3d$ -АО серы рассчитаны зависимости орбиталь-

ных энергий и состава МО от диэдрич. угла φ молекулы HSSH (I). Полученные корреляц. диаграммы сопоставлены с построенными на основе двух неэмпирич. расчетов ССП и расчета расширенным методом Хюккеля. Минимуму полной энергии соответствует $\varphi = 90^\circ$. Для этого значения φ построены карты электронной плотности МО, деортогонализованных преобразованием Левдина. Рассчитанные зависимости частоты и интенсивности 1-го электронного перехода согласуются с УФ-спектрами и спектрами кругового дихроизма. Предложе-

(М.Н.)
расчет
молекулы

Х. 1975 № 2

но новое отнесение высших возбужденных состояний I. Силы осцилляторов, рассчитанные с оператором длины диполя, качественно согласуются с полученными оператором скорости диполя и волновой функцией конфигурац. взаимодействия. Рассчитанные потенциалы ионизации, дипольные моменты, заряды на атомах, силовые постоянные и барьеры внутреннего вращения (10,9 ккал/моль для цис- и 3,6 ккал/моль для транс-барьера) сопоставлены с результатами эксперимента и квантовохим. расчетов для различных дисульфидов.

В. И. Фаустов

41126.7901
Ph, Ch, TC

96201

02

1974

H_2S_2

* 4-7347

Davies D.W.

Photoelectron spectra of hydrogen peroxide and hydrogen disulphide: ab initio calculations.

(см. H_2O_2 ; III)
"Chem. Phys. Lett.", 1974, 28, N 4,
520-522 (англ.)

0243 пик

226 226 - 235

ВИНИТИ

H_2S_2

1974

Noble Paul N.
Mei Lee.

~~Discrete~~ "J. Chem. Phys." 1974, 61, N2,
cm. noem. 541-545 (anal)

(cm, SCl; III)

H_2CS ; CS_2 ; DCS ; H_2S_2 (cis, trans, cyclic, paraffin) 1974
Nitzsche L.E., Christoffersen R.E.,
J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N19, 5989-5995
(anal.)

Ab initio calculations on large
molecules using molecular frag-
ments. Characterization of un-
saturated sulfur-containing
molecules.

BrePis, 1975, 3D213

10 (P)

59-1-8871

50421.7824

Ph, TC, Ch

H_2S_2 30526GR

1975

4004

Dixon R.N., Hugo J.M.V. A general pseudo-potential model for molecules with many valence electrons.

"Mol. Phys.", 1975, 29, N 3, 953-970

(англ.)

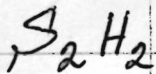
(см. NaN, III)

0350 гмч

322 324

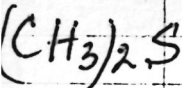
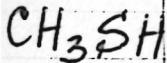
0342

ВИНИТИ



ЖУС - 10090

1975



(γ связи)

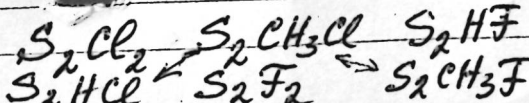
(+5)



2 Д157. Влияние двугранного угла и заместителя на длину связи S—S. Расчеты методом ППДП/2 простых дисульфидов. Saethre Leif J. Effects of dihedral angle and substitution of S—S bond lengths. A CNDO/2 molecular orbital study of simple disulfides. «Acta chem. scand.», 1975, A29, № 5, 558—562 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП/2 без учета и с учетом 3d-АО серы исследована зависимость полной энергии от длины связи S—S при различных значениях двугранного угла внутреннего вращения вокруг связи S—S в $XS—SX$ ($X=H$ (I), CH_3 (II), Cl (III), F (IV)). Вычислены электронные плотности на атомах, порядки связей и индексы Виберга. Все расчеты проведены при эксперим. значениях длин связей и валентных углов. Результаты расчетов с учетом

р 1976 N2



3d-АО серы находятся в более хорошем качественном согласии с эксперим. данными. Найдено, что длина связи S—S в I достигает миним. значения при $\theta=90^\circ$. Это объясняется максим. значением $p-d$ -перекрывания при $\theta=90^\circ$. В соединениях II—IV также наблюдается укорочение связей S—S и вместе с тем увеличение $p-p$ π -связывания. Вычисленные с учетом 3d-АО серы длины связей оказались короче экспериментальных, а без учета — длиннее. Это указывает на то, что использование 3d-АО серы необходимо для правильного описания геометрии дисульфидов, однако в данном случае параметры для 3d-АО сильно переоценены.

В. А. Корсунов

*4-10090

1975

H₂S₂

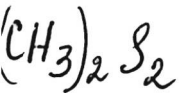
(кб. мех.
парем)

152632j Effects of dihedral angle and substitution on sulfur-sulfur bond lengths. CNDO/2 molecular orbital study of simple disulfides. Saethre, Leif J. (Dep. Chem., Univ. Bergen, Bergen, Norway). *Acta Chem. Scand., Ser. A.* 1975, A29(5), 558-62 (Eng). The relation between dihedral angle and bond length in HSSH was studied by the CNDO/2 MO method. The results are in better qual. agreement with exptl. data when sulfur 3d orbitals are included in the basis set. Calcns. on simple disulfides, XSSX, where X = H, CH₃, Cl, and F show that relative changes in S-S bond lengths are fairly well reproduced.

C.A. 1975, 83 N18



1976



расчет
структ.
и энергии
№

19 Б56. Конформационный анализ. CXI. Расчет структур и энергий дисульфидов методом молекулярной механики. Allinger N. L., Hickey Mary James, Kao James. Conformational analysis. CXI. The calculation of the structures and energies of disulfides by the molecular mechanics method. «J. Amer. Chem. Soc.», 1976, 98, № 10, 2741—2745 (англ.)

Предложена параметризация расчетов конформаций дисульфидных соединений в рамках мех. модели молекулы. Показано, что особенности конформац. поведения этих соединений определяются необычным потенциалом вращения вокруг связи $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$, где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ пр. Анализ эксперим. данных и расчетов по методу ССП МО ЛКАО (в частности, неэмпирич. расчета H_2S_2) привел к след. выражению для торсионного потен-

с. 1.
(ряд)



(+1)

X. 1976. 19

цинала: $E_T = V_2(1 - \cos 2\theta)/2 + V_3(1 + \cos 3\theta)/2$, где $V_2 = -7,6$ и $V_3 = 1,70$ ккал/моль, θ — угол вращения вокруг связи S—S, отсчитываемый от цисоидной конформации.

Такая параметризация дает при учете всех невалентных взаимодействий согласующиеся с опытом барьеры внутреннего вращения в $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. Минимизация энергии молекулы 5Н,8Н-дибензо[*d,f*]дитиоцина, для которой недавно методом рентгеноструктурного анализа была найдена неожиданная конформация 8-членного кольца, привела к хорошему совпадению с опытом; при этом конформация кресла, как показал расчет, отвечает глобальному минимуму энергии, а конформация ванны на 2,5 ккал/моль выше по энергии. Хорошо согласуются с опытом и предсказанные конформации 1,2,4,5-тетратиа-на и его алкилзамещенных, геометрия и барьеры внутреннего вращения серусодержащих 5-членных гетероциклов и т. д. Так, в 1,2,4-тритиолане оптимальной конформацией является полукресло с углом вращения вокруг связи S—S, равным $45,9^\circ$. Конформация конверта является менее стабильной на 3,1 ккал/моль, что согласуется с измеренным барьером псевдовращения. Сообщ. СХ см. РЖХим, 1976, 1Ж39. В. Г. Дашевский

H_2S_2

1976

D_2S_2

86: 48655v. Separated product rules for high and low frequencies in isotopic molecules. Alix, A. J. P.; Cyvin, B. N.; Cyvin, S. J. (Lab. Rech. Opt., Fac. Sci., Reims, Fr.). *Spectrosc. Lett.* 1976, 9(11), 801-8 (Eng). Sepn. of high and low frequencies is a known approxn. in the theory of mol. vibrations. Accordingly the Teller-Redlich product rule for isotopic frequencies splits into sepd. product rules. A theorem states that the approx. frequency ratios for the high and low frequencies when multiplied together give the exact ratio for the whole set of frequencies. The theorem is illustrated by numerical computations for H_2S_2/D_2S_2 and proved math. for special cases as well as the general case.

(vi)

C.A. 1977. 86 n 8

H_2S_2

1976

D_2S_2

6 Д182. Раздельные правила сумм для высоких и низких частот изотопических молекул. Alix A. J. P., Cyvin B. N., Cyvin S. J. Separated product rules for high and low frequencies in isotopic molecules. «Spectrosc. Lett.», 1976, 9, № 11, 801—808 (англ.)

Отмечено, что приведенное ранее (Cyvin S. J., Cyvin B. N., «Acta Chem. Scand», 1962, 16, 1529) доказательство разделения правила сумм Теллера—Редлиха для высоких и низких частот некорректно, хотя сами правила выполняются. Приведено корректное доказательство, основанное на редукции полной G-матрицы к блочному виду. Выполнение правил сумм проиллюстрировано на примере молекул H_2S_2 и D_2S_2 для трех способов разделения колебательных частот на высокие и низкие.

Ф.1977 №6

Вейс.

H₂S₂

1976

Gonbeau D., et al.

J. Chim. phys. et
phis.-chim. biol. 1976,
73, N 7-8, 787-94

(электр.
сигнал
гидрог.
карбида)

(all. H₂C₂S₂; III)

$(H_2S)_2$

*4-14108

1976

кв. мет.
пачет -

85: 99503f Contribution to the theoretical study of the hydrogen bond. II. The dimers of hydrogen sulfide. Leroy, G.; Louterman-Leloup, G.; Ruelle, P. (Lab. Chim. Quant., Univ. Cathol. Louvain, Louvain la Neuve, Belg.). *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1976, 85(4), 219-27 (Fr). In order to pursue a theor. study of the H bond, calcns. have been made of the properties of the 3 possible structures of the dimer of H_2S , employing the Gaussian 70 (STO-3G) program. The principal results are the following: S—H—S chain is the most stable and quasi linear; the corresponding intermol. S—H distance is 2.766 Å and the bond has a heat of formation of -0.6497 kcal/mole. In addn., the approach of the 2nd H_2S mol. occurs as a 1st approxn. on the central axes of the S atoms for accepting protoos and it is on this axis as well that the electrostatic potential min. is situated.

C. S. Brooks

C.A. 1976 85 N14

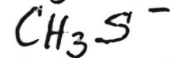
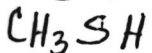
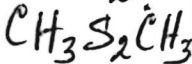
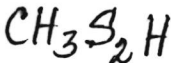
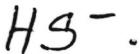
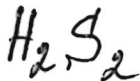
$H_2S_2^-$

1976

2CP,
conf. 1976.

85:114320q An electron paramagnetic resonance study of the hydrogen sulfide ($H_2S_2^-$) radical on magnesium oxide. Lin, M. J.; Lunsford, J. H. (Dep. Chem., Texas A and M Univ., College Station, Tex.). *J. Phys. Chem.* 1976, 80(18), 2015-18 (Eng). The paramagnetic ion $H_2S_2^-$ was formed by allowing H_2S mols. at -78° to react with trapped electrons on MgO . Two forms of $H_2S_2^-$ ($HSS'H^-$) were identified by their EPR spectra. Species A is characterized by $g_{\perp} = 2.015$ and $g_{\parallel} = 2.003$ with $a^H(A) = 9.4$ G, $a^{H'}(A) = 6.6$ G and $a_{\perp}^S(A) \simeq a_{\parallel}^S(A) \simeq -2$ G, $a_{\perp}^S(A) = 61$ G, $a_{\parallel}^S(A) = 41$ G; whereas, species B is characterized by $g_{iso}(B) = 2.009$ with $a_{iso}^H(B) = 9.4$ G, $a_{iso}^{H'}(B) = 6.6$ G and $a_{iso}^S(B) = 13$ G, $a_{iso}^S(B) = 9$ G. Species A was more stable and dominated the spectrum upon irradiation at -196° following the reaction of H_2S with trapped electrons at the surface. Species B was highly mobile. The spin d. of the unpaired electron was predominantly localized in the $3p$ orbitals of the two nonequivalent sulfur atoms of the $H_2S_2^-$ radical.

C.A. 1976 85 N16



(Англ., 40)

ф. 1976. № 8. (43)

ЖУ-12249

1976

8Д179. Теоретическое изучение тиолов и дисульфидов. Конформации, барьеры и сродство к протону. Pappas Jan A. Theoretical studies of thiols and disulfides. Conformations, barriers and proton affinities. «Chem. Phys.», 1976, 12, № 4, 397—405 (англ.)

Проведены неэмпирич. расчеты методом МО ЛКАО ССП соединений типа $RSSR$, RSH , RS^- ($R=H$, CH_3), цистеина и аниона цистеина. Расчеты цистеина выполнены в миним. базисе из сгруппированных гауссовых ф-ций. Все остальные малые молекулы рассчитаны как в минимальном, так и в двухэкспонентном базисе из сгруппированных гауссовых ф-ций. Получены значения барьеров внутреннего вращения для сульфидных групп в изученных соединениях, а также величины сродства к протону. Проведено сравнение двух использованных базисных наборов. Показано, что изменение базиса мало влияет на конформацию и на величину барьера, хотя миним. базис и не является сбалансированным базисным набором.

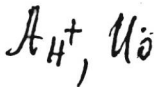
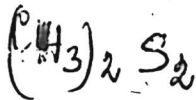
Б. И. Жилинский



орше 704.

ЖЗ-12249

1976



(+1) [X]

16 Б56. Теоретическое изучение тиолов и дисульфидов. Конформации, барьеры и сродство к протону. Pappas Jan A. Theoretical studies of thiols and disulfides. Conformations, barriers and proton affinities. «Chem. Phys.», 1976, 12, № 4, 397—405 (англ.)

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП проведены расчеты конформаций, барьеров вращения и сродства к протону молекул $RSSR$, RSH , RS^- ($R=H, CH_3$), цистеина и его аниона. Использован базис гауссовых функций ($S/10s, 6p, 1d/C, N, O/7s 3p/H/4s$), сгруппированный в двухэкспонентный и в миним. базисы (ДЭБ и МБ). Для проверки надежности расчетов в МБ, проведены расчеты в ДЭБ (кроме цистеина и его аниона). Барьеры вращения вычислены при эксперим. геометрии и жестком вращении. Для H_2S_2 и $(CH_3)_2S_2$ вычисленные цис- и транс-барьеры вращения, оптим. двухгранные углы, дипольные моменты и полные энергии сопоставлены с неэмпирич. расчетами др. авторов и экспериментом. Данный расчет является лучшим в предсказании кон-

X.1976 N16

формаций. Для RSH и цистеина вычислены зависимости полной энергии от угла вращения группы SH, которые сопоставлены друг с другом и с расчетами в модели точечных зарядов. Вычисленный для CH_3SH барьер вращения удовлетворительно согласуется с экспериментом. Рассчитаны и сравнены с экспериментом величины сродства к протону HS^- , CH_3S^- и аниона цистеина. Проведен анализ заселенностей всех рассмотренных соединений. Сделаны некоторые качественные выводы о распределении электронной плотности в тиолах и дисульфидах.

Ю. А. Борисов

H₂S₂

Ammon 5792

1977

таблицы
I,

Shimaneuchi T

J. Phys. Chem. and Soc. Jpn.
1977, 5, 995-1001.

HSSH

ClS₂Cl

BrS₂Br

FS₂F

(7)

(+3)

17

оп. 1977 №8

8 Д399. Фотоэлектронные спектры и молекулярные свойства. Ч. 59. Потенциалы ионизации дисульфурдигаллоидов и поверхности изомеризации $XSSX \rightleftharpoons SSX_2$. Solouki Bahman, Bock Hans. Photoelectron spectra and molecular properties. 59. Ionization energies of disulfur dihalides and isomerization surfaces $XSSX \rightleftharpoons SSX_2$. «Inorg. Chem.», 1977, 16, № 3, 665—669 (англ.)

Исследованы HeI фотоэлектронные спектры $XSSX$, где $X = H, Cl, Br, F$ (I—IV). Вертикальные потенциалы ионизации I—IV равны (в эв): I—10,01; 10,28; 12,62; 14,02; 15,2; II—10,1; 10,3; 11,43; 12,20; 12,52; 12,6; 14,07; 15,65; 17,02; 19,3. III—9,60; 9,85; 10,79; 11,21; 11,6; 11,8; 13,1; 13,49; 14,6; 15,5. IV—10,84; 11,25; 12,94; 15,11; 15,6; 16,0; 16,5; 17,26; 18,0; 20,0. Фотоэлектронные спектры I—IV интерпретированы при помощи неэмперических и PMX расчетов энергий МО I—IV, сравнительного анализа с фотоэлектронными спектрами родственных соединений. В рамках метода ППДП рассчитаны поверхности полной энергии I, II, III в зависимости от координаты атома X для процесса изомеризации $XSSX \rightleftharpoons SSX_2$. Анализ расчетных данных показал, что для $XSSX$, $X = H, Cl$ процесс изомеризации заторможен, для $X = F$ показана возможность существования изомера SSF_2 . Библ. 33.

Ю. В. Чижов

1977

44-18030

15-18030

1974

HSSH

BrSSBr

BrSSCl

ClSSBr

FSSF

(7)

43 X

X. 1974

N16

16 Б148. Фотоэлектронные спектры и молекулярные свойства. 59. Потенциалы ионизации дисульфодигалогенидов и поверхность изомеризации $XSSX \rightleftharpoons SSX_2$. Solouki Bahman, Bock Hans. Photoelectron spectra and molecular properties. 59. Ionization energies of disulfur dihalides and isomerization surfaces $XSSX \rightleftharpoons SSX_2$. «Inorg. Chem.», 1977, 16, № 3, 665—669 (англ.)

Исследованы фотоэлектронные спектры (ФС) дисульфодигалогенидов $XSSX$ [$X = Cl$ (I), Br (II)]. Отнесение потенциалов ионизации (ПИ) проведено с учетом отнесений HSSH (III) и FSSF (IV), а также с использованием расчетов I, III—IV неэмпирич. методом МО ЛКАО ССП в базе ФСТ 4—31 ГФ, методом ССП в приближении ППДП/2 и расчет II расширенным методом МО Хюккеля с учетом членов, отвечающих спин-орбитальным взаимодействиям. В обоих соединениях два первых ПИ отнесены к ионизации орбиталей являющихся симм. и антисимм. комбинациями неподеленных пар (НП) атомов S, за ними следуют различные комбинации НП галогенов. В приближении ППДП/2 рассчитаны поверхности изомеризации $XSSX \rightleftharpoons X_2SS$ ($X = H, F, Cl$). В согласии с эксперим. данными, расчет

предсказывает во всех случаях большую стабильность дисульфонизомера. Согласно расчету наиболее вероятным механизмом изомеризации является внутримолек. 1, 2 сдвиг H, либо галогена, происходящий через образование промежут. 3-членного цикла. При этом только в случае IV изомеры разделены значительным активацион. барьером, обеспечивающим стабильность дитионил-формы. Это согласуется с тем обстоятельством, что до сих пор удалось синтезировать лишь F_2SS , а др. соединения типа X_2SS обнаружены не были. Следует отметить, что расчет изомеризации I в *sp*- и *spd*-базисах дает сильно различающиеся значения активацион. барьеров: 0,01 и 0,9 эв соотв. Последний результат является, по мнению авторов, ошибкой использованного метода. Сообщ. 53 см. РЖХим, 1976, 10Б129. В. Фаустов

HSSH

Q111111 6288

1978

Кб. мех.
факт

89: 12499v Simple ab initio calculations using a floating basis. The electronic structure and properties of the rotamers of hydrogen disulphide. Blustin, Peter H. (Dep. Chem., Univ. Sheffield, Sheffield, Engl.). *Theor. Chim. Acta* 1978, 48(1), 1-15 (Eng). Calcns. are described on 3 rotamers of hydrogen disulfide (*trans*-, *gauche*- and *cis*-HSSH) using an ab initio FSGO model. The optimized geometrical and electronic structures of each rotamer are discussed in terms of several properties, a population and orbital anal. and an extensive partitioning of the electronic energy amongst the orbitals. The so-called Gauche Effect in HSSH is discussed in connection with the various models proposed to account for this particular structural feature.

C.A., 1978, 89, N2

HSSH

Электрон.
строение

18 Б22. Простые неэмпирические вычисления в базе плавающих орбиталей. Электронное строение и свойства ротамеров HSSH. Blustin Peter H. Simple ab initio calculations using a Floating basis. The electronic structure and properties of the rotamers of hydrogen disulphide. «Theor. chim. acta», 1978, 48, № 1, 1—15 (англ.)

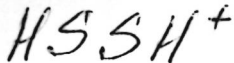
С помощью неэмпирич. расчетов в модели оптимизируемых плавающих гауссовых орбиталей s -типа и p -типа (лепестковые) проведена полная оптимизация геометрии для трех конфигураций молекулы HSSH — гош (I), транс (II) и цис (III). В соответствии с экспериментом наиболее стабильной является структура I с параметрами (расстояния в Å, углы в град.): $r(\text{S—S})=1,922$, $r(\text{S—H})=1,298$, $\angle \text{SSH}=95,9$, диэдрич. угол $90,7$ (эксперим. значения: $2,055$, $1,327$, $91,3$ и $90,6$, соотв.). Энергии структур II и III выше, соотв., на 32 и 53 кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с эмпирич. оценками барьеров вращения. Для структур II и III длины связей и углы SSH увеличены по сравнению с I [за исключением $r(\text{S—H})$ для III]. Из анализа заселенностей получено, что при переходе от I к II и III происходит небольшой перенос электронной плотности от атомов S

2, 1978, N 18

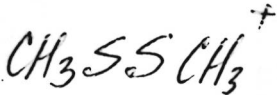
См. также 62282

на атомы Н. На основе разделения полной энергии на вклады кинетич. энергии, электрон-электронного, электрон-ядерного и ядер-ядерного взаимодействий, а также аналогичного разделения вкладов электронных пар в электронную энергию, проведено обсуждение вращательных барьеров в HSSH и сопоставление с HOON. Наибольшие абс. изменения электронной энергии при вращении получены для остовных электронов, а наибольшие относительные — для электронов связи S—S. Полные электрон-электронные и ядер-ядерные отталкивания максимальны в I, а стабильность этой структуры обеспечивается ростом притяжения электронов к ядрам. С помощью комбинации кулоновских и обменных интегралов смоделировано взаимодействие между электронными парами. В согласии с моделью Гиллеспы — Найхолма эти взаимодействия максимальны для неподеленных пар и минимальны для электронных пар связей. Однако, эта модель не может объяснить стабильность структуры I. Обсуждены различные варианты объяснения стабильности структуры I. Вычислен ряд одно-электронных св-в первого и второго порядков и обсуждены их изменения при вращении. Рассчитанное значение дипольного момента для I ($0,882 D$) удовлетворительно согласуется с экспериментом ($1,18 D$). М. Гофман

1948



DINAMIK 6636



88: 198061d Structure of oxidized disulfide bonds as calculated by the CNDO/2 method. Gillbro, T. (Swed. Res. Counc. Lab., Studsvik, Swed.). *Phosphorus Sulfur* 1978, 4(2), 133-5 (Eng). CNDO-2 calcs. indicate that disulfide cations HSSH⁺ and MeSSMe⁺ have a transplanar structure in contrast to the twisted structure of the parent mol. The main reason for this difference is the removal of an electron from the S lone pair orbitals. The bond energy in the disulfide cation radical is much lower than in the parent mol., which makes the reaction $\text{CH}_3\text{SSCH}_3^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{S} + \text{CH}_3\text{S}^+$ allowed, as obsd. previously in radiolysis of CH_3SSCH_3 single crystals.

disulfide
cations

Ab. in x. facts

(+1) ☒

C.A. 1948, 82, N26

HSSH

1978

12 Б29. Изучение методом молекулярных орбит конформации и g -факторов анион-радикала HSSH⁻. Kikuchi Osamu. A molecular orbital study of the conformation and g -factors of the HSSH⁻ radical anion. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1978, 51, № 1, 315—316 (англ.)

С целью выяснения взаимосвязи между конформацией и g -факторами анион-радикала HSSH⁻ выполнены расчеты ряда структур этого радикала методом ССП-МО ЛКАО в валентном приближении МЧПДП/3. Проводилась оптимизация межатомного расстояния S—S, двугранного угла θ между плоскостями, содержащими фрагменты HSS' и SS'H', и угла φ между хим. связями H—S и S—S. МО радикала рассчитывались в рамках обычного спин-ограниченного подхода (Понге—Хиггинса и Попла) для дублетных состояний, а компоненты g -фактора вычислялись по стандартной ф-ле (Стоуна). Оптим. значение длины связи S—S найдено равным 2,17 А. Независимо от углов θ и φ основным во всех случаях получено состояние ²B. Наиболее стабильная конформация анион-радикала HSSH⁻ характеризуется углами $\theta=85^\circ$, $\varphi=115^\circ$ и

М.П.

Х. 1978, N12

оцененные для нее главные значения q -тензора $g_{11} = 2,0172$, $g_{22} = 2,0124$, $g_{33} = 2,0003$ удовлетворительно согласуются с данными метода ЭПР. Приемлемое согласие между теорией и экспериментом по константам изотропного сверхтонкого взаимодействия с протонами достигается при $\theta = 105-115^\circ$. Н. Д. Чувылкин

HSSH-

1978

88: 95158m A molecular orbital study of the conformation and g -factors of the HSSH⁻ radical anion. Kikuchi, Osamu (Dep. Chem., Univ. Tsukuba, Sakura, Japan). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978, 51(1), 315-16 (Eng). The electronic structure and g -factors of the HSSH⁻ radical anion were calcd. by a restricted open-shell SCF-MO method with the MINDO/3 approxn. The dependence of the g -factors on the conformation was clarified: The most stable conformation predicted agreed well with the exptl. estd. -S-S- geometry of dialkyl disulfide anions, and its g -factors agreed well with the obsd. values.

kb. recd.
factor

C.A. 1978, 82, N14

H_2S_2

Менш.
строение
и св-ва

(71) S_2F_2
⊗

Ф.1049/112

12 Д132. Строение и свойства $HSSH$, H_2SS , $FSSF$ и F_2SS . Structure and properties of $HSSH$, H_2SS , $FSSF$ and F_2SS . Hinchliffe Alan. «J. Mol. Struct.», 1979, 55, № 1, 127—134 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах сгруппированных гауссовских ф-ций OCT-4-31ГФ, большом *sp*-базисе и таком же базисе с включением поляризационных ф-ций исследовано электронное строение $HSSH$ (I), H_2SS (II), $FSSF$ (III) и F_2SS (IV). Оптимизация геометрии показала, что хорошее согласие с эксперим. данными для длины связи $H-S$ (1,356 Å, эксперимент 1,356 для I) получается уже в наименьшем базисе, однако для длины связи SS хороший результат (2,081 Å, эксперимент 2,057) получается только при учете поляризационных ф-ций. Столь же хорошие результаты получаются и для II, а для III и IV, где варьировалась только длина связи SS , согласие хуже. Подчеркнуто, что II и IV стабильны по отношению к изомеризации, хотя и менее энергетически выгодны, чем линейные изомеры (на 100 и 134 кДж/моль для II и IV соответственно). Приведены также распределения электронной плотности, дипольные и квадрупольные моменты.

В. Л. Лебедев

14/3

2389

Симонич

HSSH

Литтиса 8389

19.43

24 Б17. Строение и свойства HSSH, H₂SS, FSSF и F₂SS. Hinchliffe A. Structure and properties of HSSH, H₂SS, FSSF and F₂SS. «J. Mol. Struct.», 1979, 55, № 1, 127—134 (англ.)

Методом МО ЛКАО ССП в трех различных базисах гауссовых функций выполнены расчеты HSSH, FSSF, H₂SS и F₂SS. Найдено, что поляризац. функции (ПФ) играют важную роль в определении геометр. характеристик и электронных св-в рассмотренных молекул. При включении ПФ вычисленные значения св-в хорошо согласуются с эксперим. данными. Приведены вычисленные значения длин связей, валентных и диэдр. углов, полных и орбитальных энергий, дипольных и квадрупольных моментов, заселенностей по Малликену. Найдено, что неописанный пока изомер H₂SS на

геометрия

 ΔE

(+1) FSSF
F₂SS

☒

№ 1549, 124

100 кдж/моль менее стабилен, чем HSSH, для F_2SS .
FSSF вычисленная разница в энергиях составляет
134 кдж/моль. А. Клягина

Qm11111111 8389

1979

HSSH

 F_2S_2 kb. max.
power,

receptor

(+1) ☐

91: 129322q Structure and properties of HSSH, H_2SS , FSSF and F_2SS . Hinchliffe, Alan (Chem. Dep., Univ. Manchester Inst. Sci. Technol., Manchester, Engl. M60 1QD). *J. Mol. Struct.* 1979, 55(1), 127-34 (Eng). High quality Gaussian SCF MO calcns. are reported, both with and without polarization functions, for HSSH, H_2SS , FSSF and F_2SS . The polarization functions play an important role in the bonding of these mols. Predicted mol. geometries of HSSH, FSSF and F_2SS agree well with expt. when polarization functions are taken into account, and the as-yet uncharacterized isomer H_2SS is predicted to be as stable with respect to HSSH as F_2SS is to FSSF. One-electron properties and population anal. indexes also show a marked sensitivity to inclusion of polarization functions.

C.A. 1979, 11/6

1980

 H_2S_2 H_2Se_2 H_2Te_2

✓ 93: 156175s Rotational barriers in dihydrogen diselenide and dihydrogen ditelluride. Ewig, Carl S.; Mei, Elizabeth H.; Van Wazer, John R. (Dep. Chem., Vanderbilt Univ., Nashville, TN 37235 USA). *Mol. Phys.* 1980, 40(1), 241-5 (Eng). The internal rotational barriers of H_2M_2 ($M = S, Se, Te$) were calcd. A valence-electron study of H_2S_2 was compared with the results of an analogous all-electron calcn. This method was used to calc. the 1st mol. geometries and rotational barriers for H_2Se_2 and H_2Te_2 . The electronic structures of the 3 mols. were obtained in terms of their total overlap populations.

(V₀)

(+2) $\otimes$

C.A. 1980, 93, N16

1980

H_2S_2

94: 71819a Calculation of the electronic states of molecules by the SCF- $X\alpha$ -MS method. Honda, Mitsuo; Oikawa, Hiroshi; Hayashi, Haruo (Coll. Eng., Toyo Univ., Kawagoe, Japan). *Toyo Daigaku Kookubu Kyoyo Katei Kenkyu Hokoku* 1980, 15, 33-47 (Eng). Applications of MO SCF $X\alpha$ multiple-scattering method are reviewed. Results of calcs. on H_2S_2 are given.

kb. max,
pacer

c. 4. 1981. BY NID

H_2S_2

1980

1 Д134. Расчет электронных состояний молекул с дисульфидной связью методом ССП $X\alpha$ РВ. Ч. I. Calculation of the electronic states of molecules with disulphide bond by the SCF- $X\alpha$ -MS method. I. Honda Mitsuo, Oikawa Hiroshi, Hinojara Tado. «Repts. Progr. Polym. Phys. Jap.», 1980, 23, 413—416 (англ.)

Методом ССП $X\alpha$ рассеянных волн в модели перекрывающихся сфер (ПС) исследовано электронное строение H_2S_2 . Полученные результаты сопоставлены с данными аналогичных расчетов в модели касающихся сфер (КС) (Honda M. et al. «Repts. Progr. Polym. Phys. Jap.», 1978, 21, 607). Обнаружено, что в модели ПС энергии уровней понижаются по сравнению с КС, что обусловлено изменением радиусов атомных сфер и перекрыванием. В то же время показано, что используемые обычно относительно большие величины перекрывания сфер приводят в данном случае к некорректным результатам для положений электронных состояний и орбитальных уровней энергии.

В. Л.

Электрон-
строение,
расчет & i

Ф. 1982, 18, №1.

$S_2 H_2$

1982

Boeyens Jan C. A.

D₀, u. n. J. Crystallogr. and
Spectrosc. Res., 1982,
12, N3, 245-254.

(cm. $C_2 H_4$; III)

H_2S_2

1982

Chandra Singh U.,
Basu P. K., et al.,

расчёт
поисковые
внутрен.
базисы.

J. Mol. Struct., 1982,
87, N2, Suppl.: Theo
chem, 4, N2, 125-132.

(ср. H_2O_2 ; III)

HSSM

1982

15 Б45. Изучение перегруппировки α -дисульфида в тиосульфонат неэмпирическим методом молекулярных орбиталей. Freeman Fillmore, Angeletakis Christos N., Pietro William J., Hehre Warren J. An ab initio molecular orbital study of the rearrangement of α -disulfoxide to thiosulfonate. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, № 5, 1161—1165 (англ.)

геометр.,
структура, &
теорет.
расчет

18
(74)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 3—21ГФ* и 6—31ГФ* проведены расчеты энергий и электронного строения персульфида HSSH, моноокиси персульфида HS(O)SH, двуокисей HSO₂SH (I), HS(O)S(O)H (II) и тетраокиси HSO₂SO₂H с полной оптимизацией геометрии. Исследована энергетика перегруппировки II в I через сульфенилсульфонат HS(O)-OSH, сульфенильный радикал, тильный радикал и(или) через сульфонильный радикал. Вычисл. относит. энергии согласуются с предложенными механизмами и эксперим. результатами. По резюме

X. 1982, 19, N 15.

H_2S_2

(Om. 18178) 1983

9 Б1019. Неэмпирические расчеты молекулярных орбиталей серосодержащих соединений. Часть I. Выбор и построение базисного набора. Ab initio molecular orbital calculations on sulphur compounds. Part I. Choice and performance of basis set. Marsden Colin J., Smith Brian J. «J. Mol. Struct.», 1983, 105, № 3—4, Suppl: «Theochem», 14, № 3—4, 385—392 (англ.)

геометр., структ.,
дипольн. мом.,
энерг. пост.;

Предпринята попытка построения базисного набора ГФ, к-рый в случае серосодержащих молек. систем среднего размера обеспечивал бы достаточно высокую точность расчетов геометрич. и энергетич. параметров, а также ряда физ. св-в при приемлемых затратах ма-

ΔH_f ;

(4) $\otimes$ SO_2

x. 1984, 19, № 9



шинного времени. В качестве тестовых систем выбраны молекулы H_2S_2 и SO_2 . Показано, что «оптимальным» базисом, процедура определения к-рого основана на работе Даннинга («J. Chem. Phys.», 1970, 53, 2823), может служить набор $[10s6p1d] \rightarrow [6s3p1d]$. При этом для атома кислорода подходящим является базис $[8s4p] \rightarrow [4s2p]$. Предложенный базис позволил воспроизвести эксперим. значения длин связей и валентных углов с точностью $\sim 0,01 \text{ \AA}$ и $\sim 1-2^\circ$ соответственно. Удовлетворительное согласие с опытом получено и для дипольных моментов и силовых постоянных связей S—S и S—O. Отмечена неудовлетворительная точность при расчетах энергий атомизации в обеих системах. Время, необходимое для расчета H_2S_2 и SO_2 , составило ~ 40 и 50 мин. соотв. Пригодность предложенного базиса проверена также путем расчетов геометрии и силовых постоянных для иона SO_2^- . Отмечена необходимость включения в базис диффузных орбиталей серы p - и d -типа, причем последние особенно важны для получения правильных значений валентных углов и колебательных параметров.

С. Долин

H₂S₂

10m. 18178. 1983

100: 39853p Ab initio molecular orbital calculations on sulfur compounds. Part I. Choice and performance of basis set. Marsden, Colin J.; Smith, Brian J. (Dep. Inorg. Chem., Univ. Melbourne, Parkville, 3052 Australia). *THEOCHEM* 1983, 14(3-4), 385-92 (Eng). Authors have developed rational criteria for the choice of a chem. useful yet affordable basis set for ab initio MO calcns. on systems of reasonable size involving sulfur atoms. The performance of many different bases was assessed, regarding energies, mol. structures, force consts., bond energies and dipole moments for H₂S₂ and SO₂. The optimum size was found to be 10s and 6p Gaussian primitives on S, contracted to 6s and 3p functions. The d polarization functions are essential on S.

структура,
сум. мом.,
до, γ, меорем.
расчет

(4) ☒

C.A. 1984, 100, N 6

MS'SH

[Om. 20765]

1984

Burdett J. K., Lawrence N. J.,
et al.,

Inorg. Chem., 1984, 23,
N16, 2419-2428.

Электро-
отпуск,
отпуск
и класс в
дод-дax

МССМ

(он. 20361)

1984

Galasso V.,

р-из
Труна
аб иитио
пачеи.

7. Electron Spectrosc.
and Relat Phenom.
1984, 34, 283-289.

H_2S_2

1984
9 Б1056. Оптическая активность дисульфидов. Изучение дисульфида водорода и диметилдисульфида неэмпирическим методом. Chiroptical properties of disulfides. Ab initio studies of dihydrogen disulfide and dimethyl disulfide. Rauk Arvi. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 22, 6517—6524 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) рассчитано электронное строение в основном и электронно-возбужденных состояниях. Пт ионизации, энергии, силы осцилляторов и силы оптич. вращения (СОВ) электронных переходов H_2S_2 (I) и Me_2S_2 (II) в зависимости от угла внутреннего вращения вокруг связи между атомами серы ф. Использован валентно-расщепленный базис, дополненный поляризац. *d*- и диффузными *s*- и *p*-АО на атомах S. КВ учитывали по теории возмущений Релея—Шредингера (см. «Chem. Phys.», 1977, 25, 409). Показано, что наиболее устойчивым является конформер I с $\varphi = 91,3^\circ$ и конформер II с $\varphi = 86,5^\circ$. Барьер внутр. вращения вокруг связи S—S в I составляет 38 ккал/моль (цис-конформер) и 22 ккал/моль (транс-конформер), экспе-

стр., геом.,
структура,
ио

⊗(H)

X. 1985, 19, № 9

$(CH_3)_2S_2$

рим. усредненная величина 29 ккал/моль. Два нижних электронно-возбужденных состояния при $\varphi \sim 90^\circ$ отвечают переходам электронов с двух высших занятых МО неподеленных пар атомов серы на низшую вакантную МО σ^* -связи S—S и имеют симметрию B и A. При $\varphi < 90^\circ$ B лежит ниже A, при $\varphi > 90^\circ$ — наоборот. При $\varphi = 70^\circ$ и 120° происходит качеств. изменение электронной структуры 2-го и 3-го возбужденных состояний, обусловленное пересечением термов с разной симметрией. Вычисленные силы осциллятора и СОВ при разных углах φ сопоставлены с эксперим. данными для циклич. и ациклич. дисульфидов. Обсуждена возможность определения угла φ из эксперим. спектров оптич. вращения. Показано, что при $\varphi = 90^\circ$ для двух вырожденных нижних электронных переходов с симметрией A и B суммарная СОВ отлична от нуля.

К. Я. Бурштейн



1984

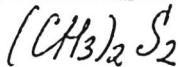
ab initio
program

Derek H. A

C. A. 1984, 101, N 20

C. A. 1984, 101, N 20

101: 180107a Chiroptical properties of disulfides. Ab initio studies of dihydrogen disulfide and dimethyl disulfide. Rauk, Arvi (Dep. Chem., Univ. Calgary, Calgary, AB Can. T2N 1N4). J. Am. Chem. Soc. 1984, 106(22), 6517-24 (Eng). The ground- and excited-state electronic structures of H_2S_2 and Me_2S_2 were investigated as a function of the S-S dihedral angle, ϕ , by using ab initio SCF and CI calcs. with a large basis set. The SCF energies for H_2S_2 and Me_2S_2 , -796.23280, and -874.24551 hartree, resp., are lower than has hitherto been achieved. The cis and trans barriers to hindered rigid rotation are 37.7 and 21.7 kJ/mol, resp. Equil. dihedral angles of 91.3 and 86.5° are interpolated for the 2 systems. Ionization potentials are calcd. to 2nd order in many-body perturbation theory. The nature of the lowest excited singlet state is in accord with predictions based on Bergson's model of the disulfide linkage at all values of ϕ . However, the 2nd and higher excited states change character significantly as a result of avoided crossings of states in the vicinity of $\phi = 70^\circ$ and 120° . Optical rotatory strengths and oscillator strengths are calcd. at several values of ϕ , and the relationship to exptl. spectroscopic studies on both cyclic and acyclic disulfides is discussed. For the latter compds., the rotatory strengths of the 2 degenerate transitions at the equil. geometry, $\phi = 90^\circ$, do not cancel.



№ 55

от. 18491

1984

теор. расчет
энергии
изомеризации,
Vo

Зубовенко Т. С., Чаркент,
О. Т.,

ж. теорет. химии,
1984, 29, № 5, 598-606.

H₂ S₂

(Om. 31121)

1985

Block R., Jansen L.,

J. Chem. Phys., 1985, 82,
N 7, 3322-3328.

Theoretical analysis of equilibrium
geometries and barriers of
rotation in ● molecules H₂X₂

with $X = O, S, Se, Te$.

H₂S₂

1985

5 Д128. Расчет вертикальных потенциалов ионизации персульфида водорода с учетом поправок теории возмущений к теореме Купманса. Calculation of vertical ionization potentials of hydrogen persulfide by perturbation corrections to Koopmans' theorem. Chantraporn Lek, Chong Delano P. «J. Mol. Struct.», 1985, 113, Suppl.: «Theochem», 26, 37—44, (англ.)

Вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) молекулы HSSH рассчитаны по теореме Купманса с последующим учетом релаксационных и корреляционных поправок в третьем порядке теории возмущений (ТВ) Рэлея—Шрёдингера. Суммы рядов ТВ оценены в геометрич. приближении. Изучена зависимость ПИ от угла внутреннего вращения. Проведено отнесение экспериментального газофазного фотоэлектронного спектра HSSH в области энергий до 20 эВ. Дана качеств. интерпретация спектра в терминах взаимодействующих локализованных МО. Отмечено, что поправки к купмансовским ПИ HSSH значительно меньше, чем в случае молекулы HOON. Библ. 27.

А. В. Зайцевский

(9)

ср. 1986, 18, 45

H_2S_2

DM 23001

1985

12 Б1022. Расчет вертикальных потенциалов ионизации персульфида водорода с использованием поправок по теории возмущений к теореме Купманса. Calculation of vertical ionization potentials of hydrogen persulfide by perturbation corrections to Koopmans' theorem. Chantiranpong Lek, Chong Delano P. «J. Mol. Struct.», 1985, 133, Suppl.: «Theochem», 26, 37—44 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в биэкспоненциальном базисе с поляризац. функциями на атомах Н и S рассчитан H_2S_2 (I) при эксперим. геометрии, а также с вариацией ~~только~~ диэдрич. угла (θ). Во 2-ом и 3-ем порядках теории возмущений Рэлея — Шредингера (ТВРШ) с экстраполяцией к высшим порядкам, с использованием геометрич. приближения вычислены по-

расчет ϵ_i ,
структ., γ .

х. 1986, 19, N 12

правки к теореме Купманса для вертикальных значений
первых орбитальных потенциалов ионизации (ПИ) I.
Сопоставление вычисленных и эксперим. ПИ показы-
вает, что для эксперим. скошенной конформации, для
к-рой $\theta = 90,6^\circ$; различие вычисленных и эксперим. ПИ
не превышает 0,1 эВ (с учетом поправки ТВРШ). Зави-
симость от θ полной энергии, вычисленной без поправ-
ки и с поправкой ТВРШ имеет минимум для скошен-
ной конформации. Ее предпочтительность объяснена
взаимодействием неподеленных пар атомов S.
В. М. Фаустов

H_2S_2

or. 23001

1985

104: 40163c Calculation of vertical ionization potentials of hydrogen persulfide by perturbation corrections to Koopmans' theorem. Chantranupong, Lek; Chong, Delano P. (Dep. Chem., Univ. British Columbia, Vancouver, BC Can. V6T 1Y6). *THEOCHEM* 1985, 26, 37-44 (Eng). Vertical ionization potentials (VIP) of H_2S_2 were calcd. by perturbation corrections to Koopman's theorem and its conformation was studied on the basis of the calcd. VIP and the computed total energy. Both approaches give the obsd. skew conformation. The calcd. VIP, based on the most reliable est., compare well with the exptl. photoelectron spectrum with an av. abs. deviation of 0.1 eV. The lone pair-lone pair interactions were investigated.

(9)

C. A. 1986, 104, N6

H_2S_2

1985

Epiotis Nicolaos D.,
Larson James R., et al.

теор.
расчёты
мод.
свёртыват.

Croat. Chem. Acta 1984
(Pub. 1985), 57(5), 1031-53.

(с.в. H_2O ; III)

H₂S₂

1985

5 Д84. Строение и барьеры внутреннего вращения молекулы H₂S₂. The molecular structure of H₂S₂ and barriers to internal rotation. Dixon David A., Zeroka Daniel, Wendoloski John J., Wasserman Zelda R. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 25, 5334—5336 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО, а также с учетом взаимодействия одно- и двукратно возбужденных конфигураций в базисе гауссовых ф-ций 11s7p1d/4s1p, сгруппированном в 6s4p1d/2s1p, исследовано электронное строение и внутреннее вращение в H₂S₂. Обнаружено, что обе схемы расчета приводят к хорошему согласию с экспериментальными геометрич. данными (схема ССП приводит к несколько лучшему согласию), исключая угол HSS, найденный равным 98,4° (эксперим. значение 91,3), на основании чего сделан вывод о неточности эксперим. значения. По методу ССП рассчитаны колебательные частоты для цис-, транс- и

(М.П.)

ср. 1986, 18, N5

скошенной структуры. Барьеры вращения с поправкой на разности энергий нулевых колебаний (порядка 0,6—0,7 ккал/моль) найдены равными $5,0 \pm 0,15$ ккал/моль (транс) и $7,5 \pm 0,15$ (цис). Дипольный момент оценен в 1,51 ед. Дебая (ССП) и 1,44, потенциал ионизации (по теореме Купманса) — в 10,43 эВ. Библ. 22.

В. Л. Лебедев

H_2S_2

OM-22946 1985

10 Б1073. Молекулярная структура H_2S_2 и барьеры внутреннего вращения. The molecular structure of H_2S_2 and barriers to internal rotation. Dixon David A., Zeroka Daniel, Wendoloski John J., Wassermann Zelda R. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 25, 5334—5336 (англ.)

Методом конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к хартри-фоковскому детерминанту рассчитаны геометрич. параметры молекулы H_2S_2 для равновесной (скошенной), цис- и транс-конфигураций. Использован базис сгруппированных гауссовых ф-ций $(11s7p1d)/[6s4p1d]$ на S и $(4s1p)/[2s1p]$ на H. Равновесные геометрич. параметры хорошо согласуются с эксперим. данными за исключением валентного угла H—S—S; вычисл. и эксперим. значения 98,4 и 91,3° соотв. Учет корреляции мало влияет на геометрию молекулы. В расчете методом ССП определены силовые постоянные для равновесной конфигурации, а также для цис- и транс-конфигураций, отвечающих переходным состояниям. С учетом поправок

Цо, структура

Х. 1986, 19, № 10

на разность в энергии нулевых колебаний, составляющих 0,6—0,7 ккал/моль, получены барьеры внутр. вращения $5,0 \pm 0,15$ и $7,5 \pm 0,15$ ккал/моль для цис- и транс-барьера соотв. Рассчитаны также дипольный момент и потенциал ионизации.

А. А. Сафонов

H₂S₂

07 22946

1985

ab initio
расчет структуры,
V₀

/103: 221178m The molecular structure of hydrogen disulfide (H₂S₂) and barriers to internal rotation. Dixon, David A.; Zeroka, Daniel J.; Wendoloski, John J.; Wasserman, Zelda R. (Cent. Res. Dev. Dep., E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, DE 19898 USA). *J. Phys. Chem.* 1985, 89(25), 5334-6 (Eng). The mol. structure of H₂S₂ was detd. by ab initio mol. theory at the SCF and CI-SD levels. The SCF and CI-SD results are in good agreement with each other for all parameters and are in agreement with expt. except for the value of $\theta(\text{HSS})$. The calcd. value for θ is 98.4° as compared to an exptl. value of 91.3°. The exptl. value is too low. The vibrational frequencies for the optimum skew structure and the cis ($\tau = 0^\circ$) and trans ($\tau = 180^\circ$) structures were calcd. at the SCF level. The cis and trans structures have one imaginary frequency and are true transition states on the internal rotation energy surface. The barriers to internal rotation were calcd. at the SCF and CI-SD levels and were cor. for the difference in zero-point energies; this correction is 0.6-0.7 kcal/mol. The trans barrier is 5.0 ± 0.15 kcal/mo. and the cis barrier is 7.5 ± 0.15 kcal/mol.

C.A. 1985, 103, N 26

$(H_2S)_2$

1985

Frisch M. J., Pople J. A.,
et al.

электрон.
суперение

J. Phys. Chem., 1985,
89, N17, 3664-3669.

( (ср. $(NH_3)_2$; III)

HSSH

(Om. 21559)

1985

20 Б1091. Барьер внутреннего вращения в персульфиде водорода. Barrier to internal rotation in hydrogen persulfide. Grein F. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 116, № 4, 323—325 (англ.)

Методом ССП рассчитаны барьеры внутреннего вращения в молекуле HSSH. Использован базис сгруппированных гауссовых ф-ций 4-31ГФ, дополненный поляризац. d-ф-циями на S. С помощью аналитич. градиентного метода проведена оптимизация геометрич. параметров для гош-, транс- и анти-конфигурации (минимуму энергии отвечает гош-конфигурация). Вычисленные барьеры внутреннего вращения составляют 23,2 и 33,6 кДж/моль для транс- и цис-конфигурации соотв. (эксперим. значения равны 29 и 42 кДж/моль соотв.).

А. А. Сафонов

Цо;

X. 1985, 19, № 20

HSSH

Om. 21559

1985

10 Д74. Барьер внутреннего вращения в молекуле персульфида водорода. Barrier to internal rotation in hydrogen persulfide. Grein F. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 116, № 4, 323—325 (англ.)

Внутреннее вращение в молекуле HSSH исследовано в рамках приближения ССП с использованием стандартного базиса гауссовых ф-ций 4-31 ГФ, расширенного поляризац. ф-циями. Определены равновесные геометрич. параметры стабильного гошконформера и релаксированные значения всех параметров (кроме торсионного угла) для транс- и цисконформаций. Характеристики равновесной конфигурации, за исключением валентного угла HSS, согласуются с эксперим. оценками. Расчетная высота цис- и транспотенц. барьеров вращения составила соответственно 33,6 и 23,2 кДж/моль (эксперим. значения 42 и 29 кДж/моль). Прохождение барьеров сопровождается увеличением длины смязи S—S на 0,05 Å по сравнению с равновесной величиной.

А. В. Зайцевский

Цо, М.П.

ср. 1985, 18, N 10

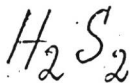
HSSH

(Om. 21559) 1985

102: 226309u Barrier to internal rotation in hydrogen persulfide. Grein, F. (Dep. Chem., Univ. New Brunswick, Fredericton, NB Can. E3B 6E2). *Chem. Phys. Lett.* 1985, 116(4), 323-5 (Eng). Using a 4-31G basis set with polarization functions, the geometries of gauche-, cis-, and trans-HSSH were optimized. The gauche geometry agrees well with the exptl. values. Calcd. rotational barriers are 23.2(29) kJ/mol for trans, and 33.6(42) kJ/mol for cis-HSSH. Both values are slightly below the empirical ests., given in parentheses.

(V_0)

C.A. 1985, 102, N26



1985

Gribov L. A., Rasovskiy M. R.

рачим
растом
переходов

J. Mol. Struct., 1985,
122, N 1-2, Suppl: Theo-
chem, 23, N 1-2, 15-34.

(ср. H_2O_2 ; III)

HSSH

(Om. 22073)

1985

103: 166449y Ab initio calculations of the molecular structures and the electronic properties of sulfur-containing compounds. Part V. Disulfides: R-S-S-R (R = H, CH₃). Ha, Tae-Kyu (Swiss Fed. Inst. Technol., ETH-Zent., CH-8092 Zurich, Switz.). THEOCHEM 1985, 23(3-4), 225-34 (Eng). Results of ab-initio SCF calcs. on dihydro-disulfide (HSSH), methyl-hydrodisulfide (CH₃SSH) and dimethyl-disulfide (CH₃SSCH₃) are reported. The geometries were optimized by the anal. gradient method by using the split-valence 3-21 G and the 3-21 G* basis set, which included the d polarization function on S. Various mol. and electronic properties were computed by using a larger basis set. The calcd. properties were compared with available exptl. values. The effect of substituents on the S-S bond is discussed in terms of calcd. properties.

ab initio
param

(F) ☒

CH₃SSCH₃

C. A. 1985, 103, N20

HSSH

1985

12 Д43. Неэмпирические расчеты молекулярной структуры и электронных свойств серусодержащих соединений. Ч. 5. Дисульфиды $R-S-S-R$ ($R=H, CH_3$). Ab initio calculations of the molecular structures and the electronic properties of sulfur-containing compounds. Part V. Disulfides: $R-S-S-R$ ($R=H, CH_3$). На Тае-Куи. «J. Mol. Struct.», 1985, 122, № 3—4, Suppl.: «Theochem», 23, № 3—4, 225—234 (англ.)

Методом ССП в базисах сгруппированных гауссиан 3—21 ГФ* рассчитаны равновесные ядерные конфигурации молекул HSSH (I), CH_3SSH (II) и CH_3SSCH_3 (III) и релаксированные значения геометрич. параметров их цис- и трансконформаций. Установлено, что равновесное значение угла внутреннего вращения вокруг оси S—S во всех трех молекулах близко к 90° . Прохождение цис- и трансбарьеров вращения сопряжено с удлинением связи S—S. Показано, что вращения вокруг осей S—C не связаны со значительной релаксацией остальных структурных параметров и разные внутрен-

геометр.,
структура,
по

(42)

X

ср. 1985, 18, 11/2

ние вращения в II и III могут рассматриваться независимо. В результате дополнительных расчетов особых точек потенц. поверхностей в более гибких базисах (6—31 ГФ для C и H и $(11s7p1d)/[6s4p1d]$ для S) получены следующие оценки для высоты цис- и транс-барьеров (в ккал/моль): 8,18 и 5,67 для I, 8,60 и 5,79 для II и 11,66 и 5,55 для III. Вычислены дипольные и квадрупольные моменты молекул, градиенты электрич. поля на ядрах S и атомные и связевые заселенности; исследованы характеристики локализованных МО. Ч. 4. см. Nguyen M. T., Ha T.-K. «J. Mol. Struct. Theor. chem.», 1983, 105, 129. А. В. Зайцевский

KSSM

[Om. 22643]

1985

Laitinen R., Pakkanen T.,

электрон.
структура,
геометрия,
ab initio
расчет.

J. Mol. Struct., 1985,
124, N 3-4, 293-305.

H₂S₂(2)

DM-22270

1985

Tang T., Bader R. F. W.,
et al,

u.n. Inorg. Chem., 1985, 24,
113, 2047-2053.



H₂S₂

(Om. 23550)

1986

Baird N.C.,

J. Mol. Struct. Theochem.,

1986, 137, N1-2, 1-8.

Empyrm.,

Do

(see H₂S; III)

HSSH

[Om. 24343] 1986

105: 197470u An ab initio MO study on the disulfide bond properties concerning the characteristic sulfur-sulfur dihedral angle. Alda, Mlenko; Nagata, Chikayoshi. (Biophys. Div., Natl. Cancer Cent. Res. Inst., Tokyo, Japan 101). *Theor. Chim. Acta* 1986, 70(2), 73-80 (Eng). In a comparative study of the properties of the bonds in the disulfide (S-S) and peroxy (O-O) groups, ab-initio calcs. were done on bond energy, bond length, and overlap populations as functions of the dihedral bond angle, with specific applications to HSSH, HOOH, and MeSSMe. For the S-S group in HSSH, hyperconjugation between the S-H bond and the electron pair on the S plays an important role in detg. the characteristics of the S-S dihedral angle, whereas the S 3d-orbitals do not. The variation of the S-S bond length as a function of the S-S dihedral angle is related to the (vibrational frequency)-conformation correlation of the S-S group.

meop. parnem,
S-S' cleff

(+2) 12



CH₃ S S CH₃

c. A. 1986, 105, ~22.

HOOH

H₂S₂

[Om. 24895a"]

1986

Marsden C.F., Smith B.F.,
The Molecular Structure
and Force Field of H₂S₂.

монекн-
мрхмрр,
вв. нон

Eleventh Austin Symposi-
um on Molecular Structure,
Austin, 1986.

H₂SS

om, 258321

1987

106: 56117t Ab initio study of hypervalent sulfur hydrides as model intermediates in the interconversion reactions of compounds containing sulfur-sulfur bonds, Laitinen, Risto S.; Pakkanen, Tapani A.; Steudel, Ralf (Dep. Chem., Helsinki Univ. Technol., SF-02150 Espoo, Finland). *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109(3), 710-14 (Eng). Ab initio MO calcs. involving the 4-31G* basis set were used to predict the equil. geometries of the hypervalent S hydrides H₂SS, (HS)₂SS, H₂S(SH)₂, H₂S(SSH)₂, and the cyclic H₄S₄. The energy changes in their formation from appropriate sulfanes H₂S_n (n = 1-4) were studied including the correction for the electron correlation by the 2nd- and 3rd-order Moeller-Plesset perturbation theory. The results are used to discuss the possible pathways in the interconversion reactions between various S compds. contg. cumulated SS bonds, for example, the formation of S₇ from S₈ for which hypervalent intermediates were proposed recently. Comparison with exptl. evidence is made whenever possible.

неопрем.

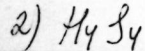
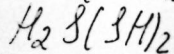
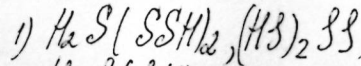
р а в н е м .

с м р у к м у р т

и н е п р е м .

(+2) ~~17~~

c. A. 1987, 106, N 8



HSSH

от. 28828 1987

Г 8 J1223. Новые данные по дисульфану: спектр основного состояния в интервале от 30 до 90 см^{-1} , полученный методом фурье-спектроскопии высокого разрешения. HSSH revisited: the high-resolution Fourier transform spectrum of the ground state between 30 and 90 см^{-1} . Plummer G. M., Winnewisser G., Winnewisser M., Hahn J., Reinartz K. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 126, № 2, 255—269 (англ.)

Измерен спектр пропускания дисульфана в интервале 30—90 см^{-1} с разрешением 0,0025 см^{-1} при давл. 70 Па в оптич. слое 1,8 м. Погрешность калибровки составляла не более 0,00006 см^{-1} . Зарегистрирована 1181 линия, идентифицировано 939. Получены уточненные значения вращательных постоянных и постоянных центробежного растяжения в основном колебательном состоянии с учетом микроволн. данных. Приведены спектры в области ν_{03} , ν_{06} , ν_{08} ветвей, соответствующих основному и 1-му возбужденному кривильным состояниям. Библ. 21. И. Григорьев

М.П.

ср. 1988, 18, № 8

HSSH

Om. 28828 1987

108: 28747w Disulfane revisited: the high-resolution Fourier transform spectrum of the ground state between 30 and 90 cm^{-1} . Plummer, G. M.; Winnewisser, G.; Winnewisser, M.; Hahn, J.; Reinartz, K. (Erstes Phys. Inst., Univ. Koeln, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *J. Mol. Spectrosc.* 1987, 126(2), 255-69 (Engl.). The spectrum of HSSH at 30-380 cm^{-1} was recorded in absorption using a high-resoln. Fourier transform spectrometer. The spectrometer is briefly described, as well as procedures concerning the synthesis and handling of this quasistable species. A combined anal. of previous microwave data on the HSSH ground state and >600 newly assigned lines at 30-90 cm^{-1} was carried out, yielding the effective spectroscopic parameters of the J. K. G. Watson (1977) S-reduced Hamiltonian. Examples of the strikingly perpendicular spectrum of this nearly sym. prolate rotor are presented.

Первое спектро-
скопическое

измерение
спектр. роста
и т.д.)

С. А. 1988, 108, N 4

HSSH

(Am. 31999)

1989

(MM, UK,
V₀)

111: 28819h An experimentally derived torsional potential function for dihydrogen disulfide (HSSH). Herbst, Eric; Winnewisser, Gisbert (I. Phys. Inst., Univ. Koeln, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 155(6), 572-5 (Eng). A variety of millimeter-wave and far-IR spectral data on the internal rotor HSSH was used to det. the cis and trans barrier heights to torsional motion. The deduced values of 2800(90) and 1990(15) cm⁻¹ for V_{cis} and V_{trans} , resp., are in good agreement with the results of ab initio calcs.

C.A. 1989, III, n 4

HSSH

Om-31999

1989

† 17 Б1084. Экспериментально определенная функция торсионного потенциала для HSSH. An experimentally derived torsional potential function for HSSH / Herbst E., Winnewisser G. // Chem. Phys. Lett.— 1989. — 155, № 6.— С. 572—575.— Англ.

На основании данных по вращат. и колебат. спектрам в далекой ИК-обл. определены барьеры торсионного Пт для перехода из цис- и транс-конформаций в равновесную конформацию HSSH ($V_{\text{цис}}$ и $V_{\text{транс}}$).
Найдено, что эксперим. значения $V_{\text{цис}}$ 2800 (90) см^{-1} и $V_{\text{транс}}$ 1990 (15) см^{-1} хорошо согласуются с результатами квантовохим. расчетов ($V_{\text{цис}}=2810 \text{ см}^{-1}$, $V_{\text{транс}}=1940 \text{ см}^{-1}$).
Н. В. Харчевникова

V_{кр.}

X. 1989, N 17

$H_2S_2^+$

com. 30490

1988

Jacox M. E.,

Ti, Vi; J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 369.

HSSH

(OM 29854)

1988

Laitinen R. S.,

Randolph B., et al.,

J. Comput. Chem., 1988,

8, N5, 658-662.

теорет.
расчет
структ.
стандизм.

H_2S_2

От. 28 847

1988

В 14 Б1131. Гармоническое силовое поле, молекулярная структура, потенциал внутреннего вращения и возможная изомерия H_2S_2 . Harmonic force field, molecular structure, torsional potential, and possible isomerism of H_2S_2 . Marsden C. J., Smith B. J. «J. Phys. Chem.», 1988, 92, № 2, 347—353 (англ.)

Приведены результаты эксперим. и теорет. исследований основного состояния молекулы H_2S_2 . Сняты спектры КР жидкого H_2S_2 при комн. т-ре. На основе лит. данных и результатов неэмпирич. расчетов методом ССП в двухэкспонентных базисах, дополненных поляризац. функциями, определены гармонич. силовые постоянные. Введены поправки с помощью масштабирующих множителей и проведена коррекция силовых постоянных до наилучшего воспроизведения эксперим. частот колебаний. Рассчитаны вращат. постоянные молекулы H_2S_2 и ее изотопомеров $HSSD$ и $H^{32}S^{34}SH$. Определены коэф.

М.П.

Х. 1988, 19, N 14

разл. в ряд Фурье P_t внутр. вращений. Рассмотрена (наряду с $HSSH$) др. возможная структура молекулы: SSH_2 , энергия к-рой выше на 178 и 151 кДж/моль при расчетах методом ССП и по теории возмущений Мёллера—Плессета третьего порядка соотв. Отмечена очень малая величина силовой постоянной для формально двойной связи $S=S$ у изомера SSH_2 : примерно на 40% меньше, чем для связи $S-S$ в $HSSH$. Библ. 41.

А. В. Немухин



H_2S_2

OM 28847 1988

7 Д73. Гармоническое силовое поле, молекулярная структура, потенциал кручения и возможный изомеризм H_2S_2 . Harmonic force field, molecular structure, torsional potential, and possible isomerism of H_2S_2 . Marsden Colin J., Smith Brian J. «J. Phys. Chem.», 1988, 92, № 2, 347—353 (англ.)

С использованием литературных данных по колебательным частотам молекулы H_2S_2 определено её гармоническое силовое поле. Выполнен также расчет силовых постоянных неэмпирич. квантовохимич. методами по программе GAUSSIAN 80 и силовым методом ССП. Расчёты с использованием биэкспоненц. базиса с поляризационными ф-циями с полной оптимизацией геометрии позволили изучить вид потенциала кручения в H_2S_2 . Вычислены значения барьеров внутреннего вращения для цис- и трансконфигураций. Определены длины валентных связей и углы между ними. Проведены также расчёты геометрич. параметров и параметров силового поля изомера SSH_2 . Показано, что изомер $HSSH$ более стабилен, чем изомер SSH_2 .

М.А.

В. А. Морозов

ср. 1988, 18, № 7

H₂S₂

DM-28847

1988

108: 62837k Harmonic force field, molecular structure, torsional potential, and possible isomerism of hydrogen sulfide (H₂S₂). Marsden, Colin J.; Smith, Brian J. (Dep. Inorg. Chem., Univ. Melbourne, Parkville, 3052 Australia). *J. Phys. Chem.* 1988, 92(2), 347-53 (Eng). The harmonic force field of H₂S₂ was detd. from published data on vibrational frequencies and centrifugal distortion consts. Eleven of the 13 force consts. could be satisfactorily refined, giving values that agreed tolerably with the results of ab initio calcs. The S-S stretching force const. is 2.766 (25) aJ/Å². Discrepancies in published structural data for H₂S₂ were analyzed. With the aid of the force field, with giving particular attention to the influence of possible bond length changes with isotopic substitution, the following r_z parameters were obtained with rotational const. data from four isotopic species (estd. limits of error in parentheses): $r_z(\text{S-S}) = 2.0610$ (3) Å, $r_z(\text{S-H}) = 1.3421$ (5) Å; $\angle_z(\text{S-S-H}) = 97.51$ (5)°, $\tau_z(\text{H-S-S-H}) = 90.76$ (6)°. The torsional potential was studied by ab initio calcs. at the SCF DZP level, with full geom. optimization. Effects of electron correlation were also investigated. Cis and trans barriers of 32.8 and 21.0 kJ/mol are reported. Fourier anal. of the torsional potential is presented, and the coeffs. are compared with those already found for H₂O₂. The branched SSH₂ isomer was studied with higher levels of theory than have previously been employed. Its predicted geometry and force field are reported. SSH₂ is less stable than the chain HSSH isomer by a large margin of about 150 kJ/mol.

уфонеуфил,
еуеуе. ноем

C.A. 1988, 108,
N 8

HSSH

1989

21 Б1035. Теоретический анализ внутреннего вращения и определение молекулярной структуры HSSH, HSSF и FSSF. Theoretical analysis of the internal rotation and determination of molecular structures of HSSH, HSSF and FSSF / Cardenas-Lailhacar C., Toro, Labbe A. // FCTL.— 1989.— 17, № 1.— С. 634.— Исп.

М.А.

Проведен теор. анализ внутр. вращения в молекулах HSSH, HSSF и FSSF. На основе данных неэмпирич. расчетов методом ССП определены четырехпараметрич. ф-ции ПТ внутр. вращения. Полученные равновесные структуры и барьеры внутр. вращения хорошо согласуются с эксперим. данными. А. А. Сафонов.

(+2) 18

X. 1991, N 21

HSSH

1989

9 Д50. Экспериментальное определение потенциальной функции кручения для HSSH. An experimentally derived torsional potential function for HSSH / Herbst Eric, Winnewisser Gisbert // Chem. Phys. Lett.— 1989. — 155, № 6.— С. 572—575.— Англ.

С помощью спектрального анализа определены энергии кручения для цис- и трансформ молекул HSSH. Полученные значения $U_{\text{цис}} = 2800(90)$ и $U_{\text{транс}} = 1990(15)$ см^{-1} находятся в хорошем согласии с результатами квантовохимич. расчетов. Обсуждаются причины различий расщепления уровней энергии в основном и в 1-м возбужденном состояниях S—S-связей.

А. Б. Ш.

М.П.

ср. 1989, № 9

HSSH

(OM 34151)

1989

112: 44580z Ab initio determination of mode coupling in disulfane (HSSH): the torsional splitting in the first excited S-S stretching state. Herbst, Eric; Winnewisser, G.; Yamada, K. M. T.; DeFrees, D. J.; McLean, A. D. (I. Phys. Inst., Univ. Koeln, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1989, 91(10), 5905-9 (Eng). A mechanism for the enhanced splitting detected in the millimeter-wave rotational spectra of the 1st excited S-S stretching state of HSSH (disulfane) was studied. The mechanism, which involves a potential coupling between the 1st excited S-S stretching state and excited torsional states, has been investigated in part by the use of ab initio theory. Based on an ab initio potential surface, coupling matrix elements have been calcd., and the amt. of splitting was then estd. by 2nd-order perturbation theory. The result, while not in quant. agreement with the measured splitting, lends plausibility to the assumed mechanism.

parent

C.A. 1990, 112, N6

HSSH

DM 34151

1989

11 D87. Неэмпирическое определение взаимодействия мод в HSSH: крутильное расщепление первого возбужденного растягивающего состояния S—S. Ab initio determination of mode coupling in HSSH: The torsional splitting in the first excited S—S stretching state / Herbst Eric, Winnewisser G., Yamada K. M. T., DeFrees D. J., McLean A. D. // J. Chem. Phys.— 1989. — 91, № 10.— С. 5905—5909.— Англ.

Исследуется механизм увеличенного расщепления, обнаруживаемого во вращательных спектрах волн миллиметрового диапазона первого возбужденного растягивающего состояния S—S дисульфана HSSH. При частичном использовании неэмпирич. теории—рассчитан механизм, включающий потенц. взаимодействие первого возбужденного растягивающего состояния S—S и возбужденных крутильных состояний. На основе принятой неэмпирич. потенц. поверхности рассчитаны матричные элементы взаимодействия, и величина расщепления оценена с помощью теории возмущений второго порядка. Результат, хотя и не согласуется количественно с измеренным расщеплением, показывает правдоподобие предложенного механизма. Резюме

M. A.

ф. 1990, № 11

cis-HSSH

Om. 32623

1989.

trans am.
mm-borob.
spectr,
m.n.

Mauer D, Winnewisser G,
Yamada K.M.T.,

J. Mol. Spectrosc. 1989,
136, N2, 380-386.

HS³⁴SH

OT. 33187 1989

111: 242939F Submillimeter wave spectrum of disulfane (HS³⁴SH).
Mittler, P.; Winnewisser, G.; Yamada, K. M. T. (I. Phys. Inst.,
Univ. Köln, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *Z. Naturforsch., A:*
Phys. Sci. 1983, 44(8), 713-22 (Eng). The rotational spectrum of
³⁴S-substituted disulfane, HS³⁴SH, was measured between 60 and 420
GHz, yielding for the first time the rotational consts. $A = 146694.949$
MHz, $B = 6779.018$ MHz and $C = 6776.339$ MHz, together with a
complete set of J_4 and J_6 distortion consts.

CyMm.

Exemp,

ll. n.

C.A. 1989, 111, N 26

HSSH

от 32 644

1989

7 Б1273. Вращательные и крутильные спектры высокого разрешения HSSH. The high-resolution rotational and torsional spectra of HSSH / Urban S., Herbst E., Mittler P., Winnewisser G., Yamada K. M. T., Winnewisser Manfred // J. Mol. Spectrosc.— 1989.— 137, № 2.— С. 327—353.— Англ.

Исследованы ИК-спектры поглощения (полученные с разрешением $0,0018 \text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре) и чисто вращат. спектры (в мм области спектра) дисульфана, HSSH (I). В колебательно-вращат. спектре I в области крутильных колебаний идентифицированы ~2000 линий вращат. структуры, отнесенные к системам полос $\nu_r = 1 \leftarrow 0$; $2 \leftarrow 1$ и $3 \leftarrow 2$. Во вращат. спектре интерпретированы переходы $K = 1 \leftarrow 0$ Q-ветвей для состояния $\nu_r = 2$, начало полос лежит вблизи 138,4 ГГц. Анализ спектров I проведен в рамках простой модели асимметрич. волчка, по набору эксперим. данных определены параметры и построена потенциальная функция внутреннего вращения I.

Г. М. Курамшина

М. П.

х. 1990, № 7

HSSH

OM 32644

1989

111: 183309k The high-resolution rotational and torsional spectra of disulfane. Urban, Stepan; Herbst, Eric; Mittler, Petra; Winnewisser, Gisbert; Yamada, Koichi M. T.; Winnewisser, Manfred (I. Phys. Inst., Univ. Koeln, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *J. Mol. Spectrosc.* 1989, 137(2), 327-53 (Eng). High-resoln. spectroscopic measurements on both the torsional and the rotational spectra of disulfane (HSSH) are reported. The IR torsional spectrum was measured using a high-resoln. Fourier transform spectrometer in the range 300-550 cm^{-1} . Approx. 2000 torsional-rotational spectral lines belonging to the band systems $\nu_t = 1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$, and $3 \leftarrow 2$ were analyzed and fitted. In addn., new rotational transitions are reported, esp. involving the 2nd excited ($\nu_t = 2$) torsional state. The torsional potential function was refined.

u-n.

C.A. 1989, 111, N20

Н С Ш

От 34628

1990

У 6 Б1275. Полный вращательный анализ основного состояния HSSH. Complete rotational analysis of the ground state of HSSH / Behrend J., Mittler P., Winnewisser G., Yamada K. M. T., Winnewisser M. // J. Mol. Spectrosc.— 1990.— 141, № 2.— С. 265—280.— Англ.

М.П.

На миллиметровом (ММ) спектрометре в области частот $2-14\text{ см}^{-1}$ с точностью 10 кГц и ДИК-фурье-спектрометре в области частот $30-180\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,0025\text{ см}^{-1}$ измерены вращат. спектры $\text{H}^{32}\text{S}^{32}\text{SH}$ (I) и $\text{H}^{32}\text{S}^{34}\text{SH}$ (II) в основном колебат. состоянии. Идентифицировано свыше 2000 переходов. Анализ ММ- и ДИК-спектров выполнен с использованием гамильтониана Уотсона в S-редукции с учетом кватертичного, секстетичного и октетичного центробежного искажения.

Х. 1991, № 6

Для I и II, соотв., вращат. постоянные равны в МГц:
 $A = 146858,1641(10)$ и $146694,9777(18)$, $B = 6970,42672(11)$ и $6779,01780(24)$, $C = 6967,68568(11)$ и $6776,33860(24)$.
Результатом работы явилось получение наиболее полных и высокоточных спектроскопич. данных по вращат. спектрам I и II. С. Н. Мурзин

HSSH

Om 34628

1990

113: 48877v Complete rotational analysis of the ground state of hydrogen sulfide (HSSH). Behrend, J.; Mittler, P.; Winnewisser, G.; Yamada, K. M. T.; Winnewisser, M. (Phys. Inst., Univ. Cologne, D 5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *J. Mol. Spectrosc.* 1990, 141(2), 265-80 (Eng). The rotational spectra of H_2S_2 were measured in the millimeter, submillimeter, and far-IR regions. For the first time one is now in a position to present a combined anal. based on more than 2000 transitions, from which the rotational and all quartic and sextic centrifugal distortion consts. with the highest precision ever were detd. The spectra of the ^{34}S substituted mol., $H^{32}S^{34}SH$ (with natural abundance 8%) were measured and analyzed as well.

brausam.
chukmp

c.A. 1990, 113, N6

HSSH

1990

4 Д90. О вращательном изомеризме одноволчковых молекул. Сравнительный анализ последовательностей молекул HSSH и HXNX ($X=O, S$). On the rotational isomerism of one rotor molecules. A comparative study of the HSSH and HXNX ($X=O, S$) series of molecules / Cárdenas-Jirón Gloria I., Cárdenas-Lailhacar Cristián, Toro-Labbe Alejandro // J. Mol. Struct. Theochem.— 1990.— 210.— С. 279—289.— Англ.

Для двух последовательностей серусодержащих молекул (HSSH и HXNX, $X=O$ и S) представлены неэмпирические торсионные потенц. ф-ции, полученные с помощью интерполяционного метода. Проведен качеств. анализ этих потенц. ф-ций с целью определения необходимых характеристик промежуточных конформеров молекул и оптимизации описания процесса изомеризации. Результаты этого качеств. анализа подтверждаются с одной стороны соответствующими численными экспериментами, а с другой — эксперим. данными.

В. М. Стрельченя

М.А.

72

сф. 1991, № 4

HONO, H3NS

HSSH

1990

внутреннее
вращение

112: 186171r Theoretical analysis of the internal rotation and determination of molecular structures of hydrogen sulfide (HSSH), hydrogen fluoride sulfide (HSSF), and sulfur fluoride (FSSF). Cardenas-Lailhacar, C.; Toro-Labbe, A. (Fac. Cienc., Univ. Chile, Santiago, Chile). *Theor. Chim. Acta* 1990, 76(6), 411-22 (Eng). A detailed investigation of the internal rotation of hydrogen persulfide and its fluoro-derivs. is presented. High quality potential functions contg. only three and four parameters were detd. through a very simple interpolation method. Reduced torsional potentials are defined and used to assess the quality of the interpolated functions. Equil. structures and barriers to internal rotation reported here are in close agreement with the available exptl. data. High barrier heights and the comparative anal. of structural parameters of all three mols. indicate significant π bonding through the mechanism of hyperconjugation.

(+2) ~~H~~SSF, • FSSF

C.A. 1990, 112, N20

HSSH

Om 34829

1990

113: 12231In Saturation spectroscopy on the ground state of disulfane (HSSH). Mittler, P.; Yamada, K. M. T.; Winnewisser, G. (I. Phys. Inst., Univ. Cologne, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1990, 170(1), 125-7 (Eng). The small torsional splitting of the ground-state rotational transitions of disulfane, HSSH, was measured by satn. dip spectroscopy to a high degree of accuracy. The obsd. frequency doubling of the Q_0 -transitions is of the order of 150 kHz for $J = 10$ and increases to 180 kHz for $J = 61$. Thus, the torsional splitting exhibit a small dependence on the rotational quantum no. J . The cause of this J dependence may be a change in the torsional path due to centrifugal distortion effects assocd. with the SSH angle.

М.Н. в

ОСНОВНОМ

СОСТОЯНИИ

С.А. 1990, 113, N 14

HSSH

1990

112: 206987s New measurements on the frequency doubling in the first excited S-S stretching state of disulfane. Mittler, Petra; Winnewisser, Gisbert; Yamada, Koichi M. T. (I. Phys. Inst., Univ. Koeln, D-5000 Cologne, 1 Fed. Rep. Ger.). *J. Mol. Spectrosc.* 1990, 140(2), 259-68 (Eng). More than 300 rotational transitions in the 1st excited S-S stretching state ($v_s = 1$) of the internal rotor disulfane (HSSH), occurring at frequencies up to 420 GHz, were measured, most for the 1st time. The frequency doubling due to torsion in the Q_0 branch of transitions was studied through $J = 75$ and has a small dependence on the rotational quantum no., which was not apparent in older data. In a previous paper it was shown that the size of the frequency doubling in the $v_s = 1$ state could be explained by a Fermi-type coupling with the manifold of torsionally excited states. Here this mechanism is also capable of explaining the rotational dependence of the frequency doubling.

KON. GRAYSON -
CHECK

C.A. 1990, 112, N 22

HSSH

1990

11 B1293. Миллиметровый, субмиллиметровый и ИК-спектр HSSH и DSSD. Millimeter-, submillimeter-, and IR-spectrum of HSSH and DSSD / Winnewisser G., Yamada K. M. T. // 4th Austr.-Hung. Conf. Recent Develop. Infrared and Raman Spectrosc. [and] Austr. Hung. Int. Conf. Vibrat. Spectrosc., Veszprém., Apr. 18—20, 1990. 3rd Circ.— [Veszprém], 1990.— C. L10.— Англ. Место хранения ГПНТБ СССР

Исследованы миллиметровые, субмиллиметровые и ИК-фурье-спектры HSSH, DSSD и их изотопозамещенных образцов и определены вращения: постоянные, постоянные центробежного искажения, параметры К-удвоения и величины барьеров внутр. вращения. Барьеры внутр. вращения для цис- и транс-конформеров по величине одного порядка и, соотв., равны 2843 и 2037 см⁻¹. После изучения и отнесения спектра образца HSSD впервые определена полная замещенная структура молекулы.

С. Н. Мурзин

М. Л.

(4) X

X. 1991, N 11

H_2S_2

1991

114:215046c An ab initio study of the polysulfane series hydrogen sulfide (H_2S_2 to H_2S_8) and of the sulfur octamer. Birner, P.; Koehler, H. J.; Karpfen, A.; Lischka, H. (Sekt. Inf., Karl-Marx-Univ., 7010 Leipzig, Fed. Rep. Ger.). *THEOCHEM* 1991, 72(3-4), 223-9 (Eng). 6-31G** and pseudopotential SCF calcns. were performed for the polysulfane series H_2S_n , $n = 2-6$ and for S_8 . Energy-optimized structures and harmonic vibrational frequencies were calcd. and compared with exptl. detd. values where possible. The torsional barriers to the rotation of the HS bond in H_2S_2 and H_2S_3 are discussed. From the results obtained for the polysulfane series, geometries and force consts. were obtained for the infinitely extended S chain. These data were used to compute the phonon dispersion curves of helical S-. The strain in the S_8 ring is small compared with that in strain-free S chains.

рацем
структур

⑦ H_2S_6

C.A. 1991, 114, n22

HSSH

1991

2 Д140. Теоретическое исследование относительных стабильностей синглетного и триплетного дисульфидов. Theoretical investigation of the relative stabilities of singlet and triplet disulfides / Ferris K. F., Franz J. A., Sosa C. P., Bartlett R. J. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 185, № 3—4.— С. 251—255.— Англ.

С использованием пакетов программ ACES и GAUSSIAN-86 проведены неэмпирич. расчеты синглетного (1A) и триплетного (3A_u) состояний молекулы HSSH. Использован двухэкспонентный базис с дополнительными поляризац. ф-циями. Относит. энергии системы рассчитаны в рамках методов многочастичной теории возмущений и связанных кластеров. Показано, что оба, синглетное и триплетное, состояния лежат ниже по энергии, чем энергии изолированных фрагментов HS, причем триплетное состояние связано очень слабо (< 5 ккал/моль) и лежит на ~ 50 ккал/моль выше синглетного.

М.Н.

ср. 1992, № 2

HSSH

1991

№ 24 Б1091. Неэмпирическое исследование методом КВ оптических вращательных сил HSSH. Ab initio CI study of the optical rotatory strengths of HSSH / Ha Tae-Kyu, Cencek W. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 182, № 5.— С. 519—523.— Англ.

Молекула HSSH рассчитана методом конфигурац. взаимодействия (КВ) с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям в базисе сгруппир. гауссовых ф-ций (12s6p1d1f)/[6s4p1d1f] на S и (5s1p)/[3s1p] на H. Геометрич. параметры оптимизированы при расчете методом ССП в базисе 6-31ГФ**. Определены силы осциллятора и оптич. вращат. силы как ф-ции торсионного угла для четырех низколежащих состояний HSSH. Обсуждено наблюдавшееся экспериментально различие оптич. активности циклич. и открытой форм дисульфидов.

А. А. Сафонов

M.H.

X. / 1991, № 24

HSSH

Letelier R., Toro-Labbe A.¹⁹⁹¹
et al.,

cremp,
M.A.

Spectrochim. Acta, Part A
1991, 47A (1), 29-33

(all.

HONO; III)

H2S2

1991

115: 215316m A study of the ground electronic state of disulfane. Su, Ming Der; Willetts, Andrew; Bramley, Matthew J.; Handy, Nicholas C. (Chem. Lab., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EW). *Mol. Phys.* 1991, 73(6), 1209-33 (Eng). Ab-initio calcs. are reported for the ground-state surface of disulfane, H_2S_2 . We have calcd. an MP3(DZP) quartic force field about equil., and also an MP2(TZ2P) quadratic force field. These two MP2 expansions have been combined to give an accurate quartic force field in six internal displacement coordinates. Similar third-order dipole surfaces also been obtained. Perturbation theory has been used to obtain harmonic and fundamental frequencies and intensities, rotational consts., vibration-rotational consts., Coriolis coupling consts. and quartic and sextic distortion consts. The quartic potential was altered by replacing the expansion coordinate $\Delta\varphi$ by $\cos \varphi$ to reflect the true symmetry of the surface, and it was further refined by ab-initio calcs. for the cis and trans planar structures. This new surface was then analyzed by our tetraat. variational program which calcs. vibrational energy levels. Thus we are able to predict all low-lying vibrational energy levels and, in particular, their tunneling splittings. Agreement with expt. is good, which suggests that we have a good representation of this surface in the equil. region.

M.N.

C.A. 1991, 115, N20

HSSH

1991

114: 256025p Millimeter, submillimeter and infrared spectra of disulfane (HSSH) and its isotopic species. Winnewisser, G.; Yamada, K. M. T. (1st Phys. Inst., Univ. Koeln, D-5000 Cologne, 41 Fed. Rep. Ger.). *Vib. Spectrosc.* 1991, 1(3), 263-72 (Eng). Spectroscopic work on HSSH over the last 20 yr is summarized. High-resoln. spectroscopic measurements of both the rotational and torsional spectra are discussed. The rotational spectra of the lower K_a subbands are dominated by the effects of centrifugal distortion-induced K -type doubling. A simultaneous anal. of the rotational spectrum and the torsion-rotational spectrum near 417 cm^{-1} resulted in the detn. of the barrier heights to internal rotation, viz., $V_{\text{cis}} = 2843$ and $V_{\text{trans}} = 2037\text{ cm}^{-1}$. A reliable, complete mol. structure was detd. based on millimeter wave and IR data. The structural parameters are $r(\text{SS}) = 2.0564\text{ \AA}$, $r(\text{SH}) = 1.3421\text{ \AA}$, dihedral angle $\gamma = 90.34^\circ$ and $\angle(\text{SSH}) = 97.88^\circ$.

UK-чекмп,
мпыхмпыа,
М.Н.

С.А. 1991, 114, ~ 26

HSSH

1991

18 Б1333. Миллиметровый, субмиллиметровый и инфракрасный спектры дисульфана (HSSH) и его изотопных модификаций. Millimetre, submillimetre and infrared spectra of disulphane (HSSH) and its isotopic species / Winnewisser G., Yamada K. M. T. // Vibr. Spectrosc.— 1991.— 1, № 3.— С. 263—272.— Англ.

Авторами обобщены и проанализированы собственные данные по вращат. и торсионно-вращат. ($v_t + 1 \leftarrow v_t$, $v_t = 0-2$) спектрам поглощения высокого разрешения газообразного дисульфана в миллиметровом, субмиллиметровом и инфракрасном ($\sim 400-430 \text{ см}^{-1}$) диапазонах. По параметру асимметрии $k = (2B - A - C)/(A - C)$ молекулы HSSH и DSSD очень близки к вытянутому симм. волчку ($k = -1$). Небольшая асимметрия приводит к обнаружению удвоения K-типа индуцир. центробежным искажением и связанным также с инерциальным асимм. расщеплением (матричные элементы волчка с $\Delta K = \pm 2$). Построена потенциальная кривая внутр.

M.N.

X. 1991, n 18

вращения молекулы. Значения энергетич. барьеров для цис- и транс-конфигурации составляют, соотв., 2843 ± 9 и 2037 ± 12 см^{-1} (у HOON , соотв., 2563 и 387 см^{-1}). Рассчитаны структурные параметры молекулы HSSH : $R(\text{S}-\text{S}) = 2,0564$ А, $R(\text{S}-\text{H}) = 1,3421$ А, $\angle \text{SSH} = 97,88^\circ$, двугранный угол $\gamma = 90,34^\circ$. В. М. Ковба



H₂S₂

1992

Fournier R., DePisto A.E.,

J. Chem. Phys. 1992, 96, N2,
p. 1183-1193.

первич
связи,
расчет

(all. H₂S₂;  III)

HSSH

1993

O' Hair, Richard A. F.,
De Puy, Ch. H., et al.,

(D₂₉₈ (S-H))

J. Phys. Chem. 1993,
97, (30), 7955-61.

(all.

HDS-; I)

H₂S₂

1993

119: 236854h Coriolis interactions between the fundamental stretching and torsional-vibrational states of disulfane (H₂S₂). Urban, S.; Behrend, J.; Yamada, K. M. T.; Winnenwiser, G. (L. Phys. Inst., Univ. Koeln, D-50937 Cologne, 41 Germany). *J. Mol. Spectrosc.* 1993, 161(2), 511-41 (Eng). The >10,000 high-resoln. transitions of disulfane pertaining to the ground, the excited stretching, and the torsional-vibrational states were analyzed using an effective Hamiltonian which contains explicitly Coriolis coupling terms between the excited states. The anal. made possible a quant. description of all data and a precise detn. of the Coriolis coupling const. $\xi_{14} = 0.1492967(15)$ and of deperturbed mol. parameters including the energy of the stretching vibrational state, $E_s = 515.92233(11)$ cm⁻¹. The latter could not be measured and was detd. solely from the Coriolis interactions. A weak nonorthorhombic resonance interaction which was discovered at high J transitions is discussed by using a perturbation approach. The data set used was measured by mm- and sub-mm-wave and FTIR spectroscopy.

(CNCMP)

C. A. 1993, 119, N 22

HSSH

1994

121: 144267g Precision measurement of the ν_2 branch at 700 GHz and the ν_3 branch at 980 GHz of HSSH. Belov, S. P.; Liedtke, M.; Klaus, Th.; Schieder, R.; Saleck, A. H.; Behrend, J.; Yamada, K. M. T.; Winnewisser, G.; Krupnov, A. F. (J. Physikalisches Institut, Universitaet Koeln, D-50937 Cologne, Germany). *J. Mol. Spectrosc.* 1994, 166(2), 489-94 (Engl). The observation is reported of the ν_2 branch at 700 GHz and the ν_3 branch at 980 GHz of HSSH. The obsd. frequencies in the ground vibrational state and the mol. consts. are given.

Grausam.

Chernp.

M.H.

C.A. 1994, 121, N/2

H_2S_2

1994

Koga Toshikatsu,
Saito Maki, et al.

соединения,
модель,
расчёт

THEOCHEM 1994,
112 (2-3), 249-60.

( сер. NAM; III)

HSSH

1994

(25)

120: 256222z High-resolution FTIR spectrum of HSSH in the SH-stretching region: the ν_s band. Mittler, P.; Yamada, K. M. T.; Winnewisser, G.; Birk, M. (Phys. Inst., Univ. Koeln, D-50937 Cologne, Germany). *J. Mol. Spectrosc.* 1994, 164(2), 390-4 (Eng). The high-resoln. IR spectrum of the ν_s fundamental band (antisym. SH stretching) of H_2S_2 was measured with a FTIR spectrometer. Approx. 700 H_2S_2 transitions of the parallel band were assigned and analyzed by using Watson's S-reduced Hamiltonian for asym. rotors with all parameters up to sextic centrifugal distortion corrections together with three diagonal octic terms. The full set of rotational consts. for the ν_s excited state was detd.: $A = 144\,702.2(11)$, $B = 6977.638(52)$, $C = 6975.508(52)$ in MHz. The band origin was detd. as $2558.631662(89)\text{ cm}^{-1}$.

C.A. 1994, 120, N 20

MSH

(OM 38051)

1995

Allers D. R., Cooper D. L.,
et al.

(meop.
paper)

J. Chem. Soc. Faraday Trans.
1995, 91(19), 3357-62.

1995

F: HSSH

P: 3

2Б1247. {r}Q[4]-ветвь HSSH при 1,25 ТГц. The {r}Q[4] branch of HSSH at 1.25 THz / Belov S. P., Lewen F., Klaus Th., Winnewisser G. // J. Mol. Spectrosc. - 1995. - 174, N 2. - С. 606-612. - Англ.

На субмиллиметровом спектрометре в области частот вблизи 1,25 ТГц с точностью 50 кГц измерен вращательный спектр {r}Q[4]-ветви двух изотопмеров HSSH в основном колебательном состоянии. Вращательная структура {r}Q[4]-ветви сопоставлена с данными длинноволновой ИК-фурье-спектроскопии высокого разрешения.

РМХ 1997

HSSH

1995

H₂SS

Bickelhaupt F. Matthi-
as, Sola M., et al.

оценочная

схема

измеров,

теор.

расчет

J. Comput. Chem. 1995,

16 (4), 465-77.

(● FSSF; III)

HSSH

1995

124: 130085w The ${}^{\nu}Q_4$ branch of HSSH at 1.25 THz. Belov, S. P.; Lewen, F.; Klaus, Th.; Winnewisser, G. (I. Phys. Inst., Univ. Koeln, D-50937 Cologne, Germany). *J. Mol. Spectrosc.* 1995, 174(2), 606-12 (Eng). The completely resolved rotational structure of the ${}^{\nu}Q_4$ branch of HSSH near 1.25 THz is reported. This was recorded using a frequency- and phase-stabilized backward wave oscillator. The obsd. ${}^{\nu}Q_4$ branch was compared with the highest resol'n. Fourier transform recording available to date.

(Yb cncmp)

HS³³SH

1995

124: 245195z Hyperfine interaction-induced K-type doubling in the mmw spectrum of HS³³SH. Saleck, Axel H.; Winnewisser, Gisbert (I. Physikalisches Inst., Univ. zu Koeln, D-50937 Cologne, Germany). *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 1995, 50(12), 1191-8 (Eng). The rotational spectrum of the disulfane isotopomer HS³³SH was recorded and assigned between 70-300 GHz. In the anal., rotational consts. and ³³S hyperfine parameters are derived, the latter accounting for nuclear elec. quadrupole and nuclear spin-rotation hyperfine interactions. The quadrupole consts. are in qual. agreement with a published ab-initio calcn. The elec. field gradient principal axes are considerably rotated against the principal inertial axes, giving rise to off-diagonal elements in the elec. field gradient tensor. In combination with the very small inertial asymmetry of the mol., this causes the K-doubling in the lowest rotational levels to be dominated by the hyperfine structure rather than the inertial asymmetry contributions. By diagonalization of the quadrupole tensor, an est. for the dihedral angle ($\eta = 94^\circ$) can be obtained, in good agreement with a previous value.

(YB check)

C. A. 1996, 124, N 18

H_2S_2

1995

Sandal S., Mastyukov
V. S. et al.

структурн.
параметры,
теор.
расчёты

J. Mol. Struct. 1995,
346, 35-40.

( H_2O_2) (III)

HSSH

1995

(Cnekmp)

122: 117750y Spectroscopy in the terahertz region. Winnewisser, G. (I. Physikalisches Institut, Universitaet zu Koeln, D-50937 Koeln, Germany). *Vib. Spectrosc.* 1995, 8(2), 241-53 (Eng). High-resoln., broad-band scanning spectroscopy with microwave accuracy was extended into the terahertz region by achieving worldwide for the 1st time frequency and phase stabilization of continuously tunable backward wave oscillators (BWOs) at frequencies up to 1 THz. This breakthrough in high-resoln. scanning spectroscopy, with microwave accuracy and with hitherto unparalleled sensitivity, became possible by the opening of the borders between East and West and by the immediate start of a detailed tech. collaboration between the University of Cologne, Germany, and the Institute of Applied Physics, Nizhnii Novgorod, Russia. Precision tunable frequency synthesizers, a newly constructed broad-band multiplier-mixer system, and high-frequency BWOs ensure beat signals up to 2 THz. This technique combined with a sensitive He-cooled InSb hot electron bolometer, extends precision broad-band spectroscopy into the entire frequency region covered by high-frequency BWOs, i.e. up to 1.5 THz. It also increases the hope that together with frequency multiplication of the BWOs' power output, spectroscopy up to ~2.5 THz may be achieved in the near future. As an example of the

C.A. 1995, 122, N10

future perspective offered by Doppler-limited terahertz spectroscopy, new lab. rotational spectra of the ground and torsionally excited states ($v_t = 1, 2, 3$) of disulfane, HSSH, and their isotopomers are presented. The $^rQ_{K_a}$ ($K_a = 2, 3$) branches, which contain information not accessible in other parts of the spectra, are discussed, together with new data concerning the mass dependence of the torsional problem. The new terahertz spectra are compared with the presently available highest resolu. Fourier transform spectra.



Дисульфан

1996



Ж-20Б152. Неэмпирическое изучение равновесной структуры и функции потенциальной торсионной энергии дисульфана. An ab initio study on the equilibrium structure and torsional potential energy function of disulfane / Koput Jacek // Chem. Phys. Lett.— 1996.— 259, № 1-2.— С. 146-150.— Англ.

Неэмпирическим методом связанных кластеров с учетом одно-, двух- и частично трехкратных возбуждений и с использованием двух-, трех- и четырехэкспонентных базисов определены молекулярные параметры H_2S_2 . Равновесные параметры молекулы с использованием базисных четырехэкспонентных функций получены равными: $r(SS)=2,0670 \text{ \AA}$, $r(SH)=1,3430 \text{ \AA}$, $\angle(SSH)=97,98^\circ$, $\angle(HSSH)=90,66^\circ$, $V_{\text{транс}}=1958 \text{ см}^{-1}$, $V_{\text{цис}}=2714 \text{ см}^{-1}$.
Библ. 35. Н. С.

М.А-

X.1997, № 20

H₂ S₂

1996

125: 257555a An ab initio study on the equilibrium structure and torsional potential energy function of disulfane. Koput, Jacek (Department of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 60-780 Poznan, Pol.). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 259(1,2), 146-150 (Eng). The mol. parameters of disulfane, H₂S₂, have been detd. in large-scale ab initio calcns. using the coupled-cluster method, CCSD(T), and basis sets of double- to quadruple-zeta quality. With the largest basis set employed, cc-pVQZ, the equil. parameters are detd. to be $r(SS) = 2.0670 \text{ \AA}$, $r(SH) = 1.3430 \text{ \AA}$, $\angle(SSH) = 97.98^\circ$, $\angle(HSSH) = 90.66^\circ$, $V_{trans} = 1958 \text{ cm}^{-1}$, and $V_{cis} = 2714 \text{ cm}^{-1}$.

M. A.
ab initio

C. A. 1996, 125, N 20

HS³⁴SH

1996

125: 180057e Torsional and stretching fundamental vibrational states of HS³⁴SH. Urban, S.; Behrend, J.; Yamada, K. M. T.; Winnewisser, G. (J. Heyrovsky Inst. Phys. Chem., Prague, Czech Rep. CZ-182 23). *J. Mol. Spectrosc.* 1996, 177(2), 280-284 (Eng). Millimeter-wave, submillimeter-wave, and IR FT transitions pertaining to the ground state and the excited stretching and torsional vibrational states of the disulfane isotopomer H³⁴S³²SH were measured, assigned, and analyzed. Analogously to the std. isotopomer H³²S³²SH, a significant Coriolis interaction between the excited vibrational states was obsd. and analyzed using an effective Hamiltonian explicitly involving Coriolis coupling operators between the excited states. The simultaneous anal. of all data provided effective mol. parameters of the ground and excited vibrational states, which makes possible a full quant. description of all transition wavenumbers. The stretching vibrational energy, which is hidden because of a negligible transition dipole moment, was estd. from an anal. of the Coriolis and very weak nonorthorhombic vibration-rotation interactions. In addn. to this, b-type rotational transitions, which are becoming intense as a consequence of an asym. isotopical substitution of ³⁴S, also were assigned in the millimeter-wave spectra.

UK Pyne
Czekm,
MM Czekm

C.A. 1996, 125, N14

HSSH

1996

124: 355146s Anomalous K-type doubling of HSSH. Yamada, Koichi M. T.; Behrend, Joerg; Belov, S. P.; Winnemisser, Gisbert (I. Physikalisches Institut, Universitaet Koeln, 50937 Cologne, Germany). *J. Mol. Spectrosc.* 1996, 176(2), 397-402 (Eng). The anomalous K-type doubling obsd. in the mm- and sub-mm-wave spectra of HSSH in the $K_a = 2$ and 3 states is discussed by applying the 2nd-order perturbation treatment to J.K.G. Watson's (1977) S-reduced Hamiltonian. The theory

predicts that the anomaly does not occur for the levels $K_a \geq 4$. It was not possible to resolve the K-doublets in the Q_4 transitions, and the exptl. proof for this prediction is left for future studies.

mm. u
cys mm cncp

C. A. 1996, 124, N26

HSSH

10m. 38784

1997

Bing-Ming Cheng,
et al.,

y

y. Chem. Phys., 1997, 107(13)
5273-74

H_2S_2

1997

Pericon - Cayere, Marjorie
et al.,

ab initio
pacem
m. coomosh.

Chem. Phys. 1997, 214
(11), 81-89.

(all. H_2S ; III)

H₂ S₂

(DM 38646)

1997

Ralf Steudel, Yana Drozdova,
ab initio et al.,
pauem

J. Am. Chem. Soc., 1997, 119,
N8, 1990 - 96.

How Unstable are Thioultfoxide
An ab Initio MO Study &
Various Disulfanes RSR

(R = H, Me, Pr, All), Their Branched
Isomers R₂SS, and The Related
Transition States.

H₂S₂

1997

126: 321311t Potential energy function of the internal rotation for H₂S₂ molecule. Xu, Zongrong; Gao, Yanling (Chendu University of Science and Technology, Chengdu, Peop. Rep. China 610065). *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi* 1997, 17(1), 21-24 (Ch), Beijing Daxue Chubanshe. Using the perturbation theory without wave function, an anal. formula of the internal rotation energies has been derived, and the potential energy function of internal rotation for the H₂S₂ mol. has been detd. using the published data for the torsional frequencies.

symmetrical
or antisym.,
no metyl.
or -me

C.A. 1997, 126, N 24

HSSH

1998

129: 153398t A Theoretical Ab Initio Approach to the S-S Bond Breaking Process in Hydrogen Disulfide and in Its Radical Anion. Benassi, Rois; Taddei, Ferdinando (Chemistry Department, University Modena, 41100 Modena, Italy). *J. Phys. Chem. A* 1998, 102(30), 6173-6180 (Eng), American Chemical Society. The S-S bond cleavage of dihydrogen disulfide, HSSH, and of its radical anion was studied theor. with MO ab initio calcns. at different levels of theory. The bond dissocn. energy obtained from the total mol. energies of the undissociated HSSH and of the HS radicals is close to the best exptl. value only with the G2 Moller-Plesset second-order perturbation (MP2) and complete basis set (CBS) methods and underestimated with the MC-SCF (MCSCF) procedure regardless of the basis set and active space employed. The energy profile of the radical anion as a function of the S-S bond distance displays a min. at 2.8 Å, and the activation energy for the electron transfer was

Do, neopen-
pacem

C.A. 1998, 129,  12

calcd. from the crossing of the energy profiles of the neutral mol. and of the radical anion both in the vapor phase and in media of different polarity. Changes in the activation energy of the order of 1 kcal/mol were found when transitions between vibrational levels of the S-S bond in the neutral mol. and in the radical anion were taken into account. A method for estg. the energy at the crossing point is proposed, based on Morse-like potential functions constructed from the second deriv. of the calcd. energies of the equil. structure of the neutral mol. and of the radical anion.

F: H2S2

P: 3

132:171413

Refinement of torsional potential of H2S2 molecule.

Bachi-Tom, A.; Tyulin, V. I.; Matveev, V. K.

Khim. Fak., Mosk. Gos. Univ. im. M. V. Lomonosova

Moscow, Russia Zh. Fiz. Khim., 73(12), 2200-2204 (Russian) 1999

The authors obtained the re-structure for H2S2 mol. which is in good agreement with known rotational consts. of a set of rotational states. T introduced relaxational corrections to the re-structure related to change the torsional angle ϕ . deriving the Fourier transform $F(\phi)$ of the torsional potential $V(\pi - \phi)$ in a nonrigid approxn. The torsional potential was detd. precisely enough in order to reproduce the rotational consts. and torsional states.

C.A. 2000, 132

2000

F: HSSH

P: 3

133:367323 Variational Evaluation of the HSSH
FIR Transitions: The Anomal Doubling. Senent, M. L.;
Smeyers, Y. G.; Dominguez-Gomez, R.; Arroyo, A.;
Fernandez-Herrera, S. Departamento de Quimica
Teorica I., Estructura de l Materia, C.S.I.C.
Madrid 28006, Spain J. Mol. Spectrosc.,
203(2), 209-215 (English) 2000 The roto-
torsional energy levels of HSSH and DSSD up to $J =$
20 are evaluated variationally with a Hamiltonian
expressed in terms of internal coordinates. The

kinetic and potential parameters are derived from ab initio calculations with full optimization of the geometry. The calculated levels are given for the determination of the centrifugal distortion constants. HSSH is a near-prolate rotor. The most stable C₂ conformer, calculated with MP4(SDQ)/cc-pVQZ, exhibits 90.55 degree dihedral angle. For J = 0, the lowest energies of HSSH are 413.4876 cm⁻¹ (n = 1), 798.0304 cm⁻¹ (n = 2) and 1151.5773 cm⁻¹ (n = 3). For J = 60, the ab initio calculations allow the reproduction of the anomalous type doubling predicted with perturbation theory.

HSLH

10m. 39805

1999

ab initio
pawm
Soledad Butierrez-Oliva
Jorge Ricardo Letelier
et al.,

Mol. Phys. , 1999, 96,
N1, 61-70.

Energy, chemical poten-
tial and hardness

profiles for the rotational
isomerization of HOOH ,
 HSOH and HSSH

H₂S

2001

T_{tr}

при

высоких

давлениях

F: H₂S (T_{tr} при высоких давл.)
P: 1

02.11-19B3.104. Индуцированный давлением фазовый переход сероводорода при низкой температуре. Роль водородной связи и коротких контактов S-S. Pressure-induced phase transition of hydrogen sulfide at low temperature: of the hydrogen bond and short S-S contacts / Ikeda Takashi // Phys. Rev. Third Series. - 2001. - 64, N 10. - C. 104103/1-104103/5. - Англ.

Экспериментально установлены новые фазовые переходы для H[2]S в области низких температур и высоких давлений. С использованием неэмпирических методов молекулярно-динамического моделирования при постоянном давлении исследован характер перехода

между фазами VI' и IV. Найдено, что параметры ячейки не показывают разрыва непрерывности на поверхности раздела между фазами IV' что согласуется с экспериментальными результатами. Результаты проведенного анализа указывают, что образование коротких контактов S-S и преобразование сетки водородных связей являются возможными движущими силами для фазового перехода IV''->IV. Библиография. 25.

