

HPOS 体系异构体结构与稳定性

池玉娟^a 于海涛^{a,b} 傅宏刚^{*,a,b}
袁福龙^a 李泽生^{a,b} 孙家钟^{a,b}

(^a 黑龙江大学化学化工学院 哈尔滨 150080)

(^b 吉林大学理论化学研究所 理论化学计算国家重点实验室 长春 130023)

摘要 在 MP2/6-311++G(d,p) 和 QCISD(T)/6-311++G(3df,2p) (单点) 水平下计算得到了 HPOS 体系势能面上 18 个异构体和 25 个过渡态及解离碎片等驻点,并分析了这些异构体的结构及异构化过程,讨论了可能的解离方式.在得到的异构体中,有 8 个异构体是动力学较稳定的,它们是 *cis*-HOPS, *trans*-HOPS, *trans*-HSPO, *cis*-HSPO, HP(O)S(*C_s*), *trans*-HPSO, *cis*-HPSO 和 HP(O)S(*C₁*).这些异构体在实验中应该可以观测到.理论研究表明,P 与 S 原子较强的超价能力在降低异构体能量,提高异构体动力学稳定性方面起到了关键的作用.得到的计算结果与 HPO₂, HPS₂, HNOS 等价电子相同的体系进行了比较.

关键词 势能面, HPOS 体系, 异构化, 动力学稳定性

The Structures and Stability of HPOS Isomers

CHI, Yu-Juan^a YU, Hai-Tao^{a,b} FU, Hong-Gang^{*,a,b}
YUAN, Fu-Long^a LI, Ze-Sheng^{a,b} SUN, Jia-Zhong^{a,b}

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Haerbin 150080)

(^b State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract A singlet potential energy surface (PES) of HPOS system including eighteen isomers, twenty-five transition states and dissociation fragments has been investigated at MP2/6-311++G(d,p) and QCISD(T)/6-311++G(3df,2p) (single-point) levels of theory. The structures and isomerizations of the optimized isomers are discussed, while their possible dissociation pathways are predicted. In all the optimized isomers, eight species, *i. e.*, *cis*-HOPS, *trans*-HOPS, *trans*-HSPO, *cis*-HSPO, HP(O)S(*C_s*), *trans*-HPSO, *cis*-HPSO and HP(O)S(*C₁*), can be considered as kinetically stable isomers, and may be detected experimentally. The calculated results indicate that the stronger hypervalent capacities of P and S play an important role in decreasing the energy and increasing kinetic stability of isomers. The comparison among HPOS system and its analogs, HPO₂, HPS₂ and HNOS, is made.

Key words potential energy surface (PES), HPOS system, isomerization, kinetic stability

对 HPO₂, HPS₂, HAsO₂ 及 HNS₂ 体系的实验及理论研究表明,这些体系在异构体结构及相对稳定性方面具有相似性,同时在某些方面也表现出了较

大的区别^[1~9].具有相似性的原因是由于 O 和 S 元素具有相同的价电子结构,而差异性在很大程度上是由 N, P, O, S 和 As 这几种元素不同的超价能力

* E-mail: yuht@263.net.cn

Received April 23, 2002; revised July 5, 2002; accepted August 31, 2002.

国家自然科学基金(Nos. 20171015, 20171016), 黑龙江省自然科学基金(No. e00-16)及黑龙江大学杰出青年科学基金(2002 年)资助项目.

(hypervalent capacity)所引起的.那么,从 HPO_2 过渡到等价电子的 HPS_2 体系的中间状态(HPOS 体系)的情况又是如何呢?从相同的价电子结构及相似的组成方面来推测,我们认为对于 HPOS 体系的系统研究必将有利于对 HPO_2 和 HPS_2 体系成键特性的理解,同时也可以对 N , P , O 与 S 原子在这几个体系异构体成键过程中所起的作用有进一步的了解.在与 HPOS 分子具有相同价电子结构的 HNOS 体系中,有 5 种异构体已被证实,并进行了相关的实验及理论研究^[10~19],但到目前为止仍没有关于 HPOS 分子体系的实验及理论研究的报道.我们已对多个体系进行了量子化学计算研究,证明了计算小分子结构与稳定性所用方法的可行性,并得出了有意义的结论^[6~9,20~23].在本文里我们将对 HPOS 体系的异构体结构及其稳定性进行理论计算,并与 HNOS , HPO_2 和 HPS_2 体系进行了比较.

1 计算方法

计算采用二阶微扰方法,在 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平下得到了各异构体,过渡态及解离碎片的结构,并用频率进行了验证,文中所述结构参数和零点能均为 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平下的值.计算中使用了 $\text{QCISD}(\text{T})$ 方法,在 $6\text{-}311++\text{G}(3\text{d},2\text{p})$ 基组下使用 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平下的几何进行了单点能量校正,势能面(PES)采用 $\text{QCISD}(\text{T})/6\text{-}311++\text{G}(3\text{d},2\text{p})//\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平下的能量值并包含 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平下的零点能(ZPVE),能量的讨论均在此级别下.反应路径计算采用内禀反应坐标法(IRC),在 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平下执行,所有计算均使用 Gaussian 98 计算程序,在 Legend/Pentium 800 微机上完成.

2 结果与讨论

2.1 HPOS 体系异构体结构

在 $\text{MP2}/6\text{-}311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ 水平下优化得到了 18 个 HPOS 体系的异构体,其结构方式及结构参数见图 1.在单点能量校正并包含零点能条件下,计算得到的各异构体的热力学稳定性顺序为: $\text{E1}(0.00) > \text{E2}(10.81) > \text{E3}(23.56) > \text{E4}(25.95) > \text{E5}(37.86) > \text{E6}(202.38) > \text{E7}(202.88) > \text{E8}(213.20) > \text{E9}(217.03) > \text{E10}(225.41) > \text{E11}(324.09) > \text{E12}(328.79) > \text{E13}(378.14) > \text{E14}(379.53) > \text{E15}$

$(352.73) > \text{E16}(384.66) > \text{E17}(414.93) > \text{E18}(559.27)$. 括号内的能量值(kJ/mol)均相对于异构体 E1 .

cis- HOPS 结构的异构体 E1 是 HPOS 体系中热力学最稳定的异构体,而 *trans*- HOPS 结构的异构体 E2 的能量仅比 E1 高 10.81 kJ/mol ,说明异构体 E2 和 E1 一样具有较高的热力学稳定性.在异构体 E1 和 E2 中, $\text{O}-\text{P}$ 键长在 0.165 nm 左右,比较 $\text{O}-\text{P}$ 双键键长 0.15088 nm (在 $\text{H}-\text{P}=\text{O}$ 中)和 $\text{O}-\text{P}$ 单键键长 0.16701 nm (在 H_2POH 中),说明 E1 和 E2 中的 $\text{O}-\text{P}$ 键是典型的单键;而 $\text{P}-\text{S}$ 键长在 0.19 nm 左右,比较 $\text{P}-\text{S}$ 单键键长 0.21322 nm (在 H_2PSH 中)和 $\text{P}-\text{S}$ 双键键长 0.19464 nm (在 HPS 中),说明异构体 E1 和 E2 中的 $\text{P}-\text{S}$ 键是典型的双键结构.

异构体 E3 和 E4 是反式和顺式的 $\text{H}-\text{S}-\text{P}-\text{O}$ 连接方式的物种,它们的热力学稳定性较高.在 E3 和 E4 中, $\text{P}-\text{S}$ 键键长分别为 0.21249 nm 和 0.21286 nm ,说明这是 2 个单键,而 $\text{P}-\text{O}$ 键长 0.14938 nm 和 0.14961 nm 表明它们是正常的双键,这一结构和 E1 及 E2 相似,也与 HOPO 及 HSPS 连接方式的异构体的成键方式是相似的.其能量较低的主要原因是 O 原子的价态趋于饱和,是正常成键,而具有较强超价能力的 S 或 P 原子在异构体的中间位置时又能形成多重键,使体系的能量降低.

具有平面 Y 型结构的异构体共有 3 个,它们是 $\text{HP}(\text{O})\text{S}(\text{E5})$, $\text{HS}(\text{O})\text{P}(\text{E15})$ 和 $\text{HO}(\text{P})\text{S}(\text{E18})$.从能量角度来看,和 E15 及 E18 相比, E5 具有相当高的热稳定性.对于异构体 E5 和 E15 ,它们的中心原子是 P 和 S ,由于它们的超价性较高,形成了 $\text{P}-\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{S}$ 双键,而 E18 中 O 原子是成键的中心原子,由于它的超价能力较低,形成的是 $\text{O}-\text{P}$ 单键和较弱的 $\text{O}-\text{S}$ 单键(在 HOSH 和 SO 分子中 $\text{O}-\text{S}$ 单键和双键长分别为 0.17155 nm 和 0.15377 nm),导致异构体能量较高,热力学稳定性较低.异构体 E6 和 E7 是反式和顺式的 $\text{H}-\text{P}-\text{S}-\text{O}$ 连接方式的物种,其 $\text{S}-\text{P}$ 键长 0.20443 nm 和 0.20469 nm 说明它们更接近于双键,而端位的 $\text{S}-\text{O}$ 键分别为 0.14978 nm 和 0.14999 nm ,表明这是 2 个略带有三键特征的双键.

异构体 E8 , E16 和 E17 都是含有 POS 三元环的立体结构,不同的是它们在环外形成 $\text{P}-\text{H}$, $\text{S}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{H}$ 键.在这几个异构体的 POS 环中,其 PO , PS 和 OS 键均为单键结构,所以这几个异构体均为单键相连接而形成的立体环状结构. E9 和 E10 是顺式和反式的 $\text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{P}$ 连接方式的异构体,其 $\text{S}-\text{O}$ 键长分别为 0.17356 nm 和 0.17740 nm ,说明它们是

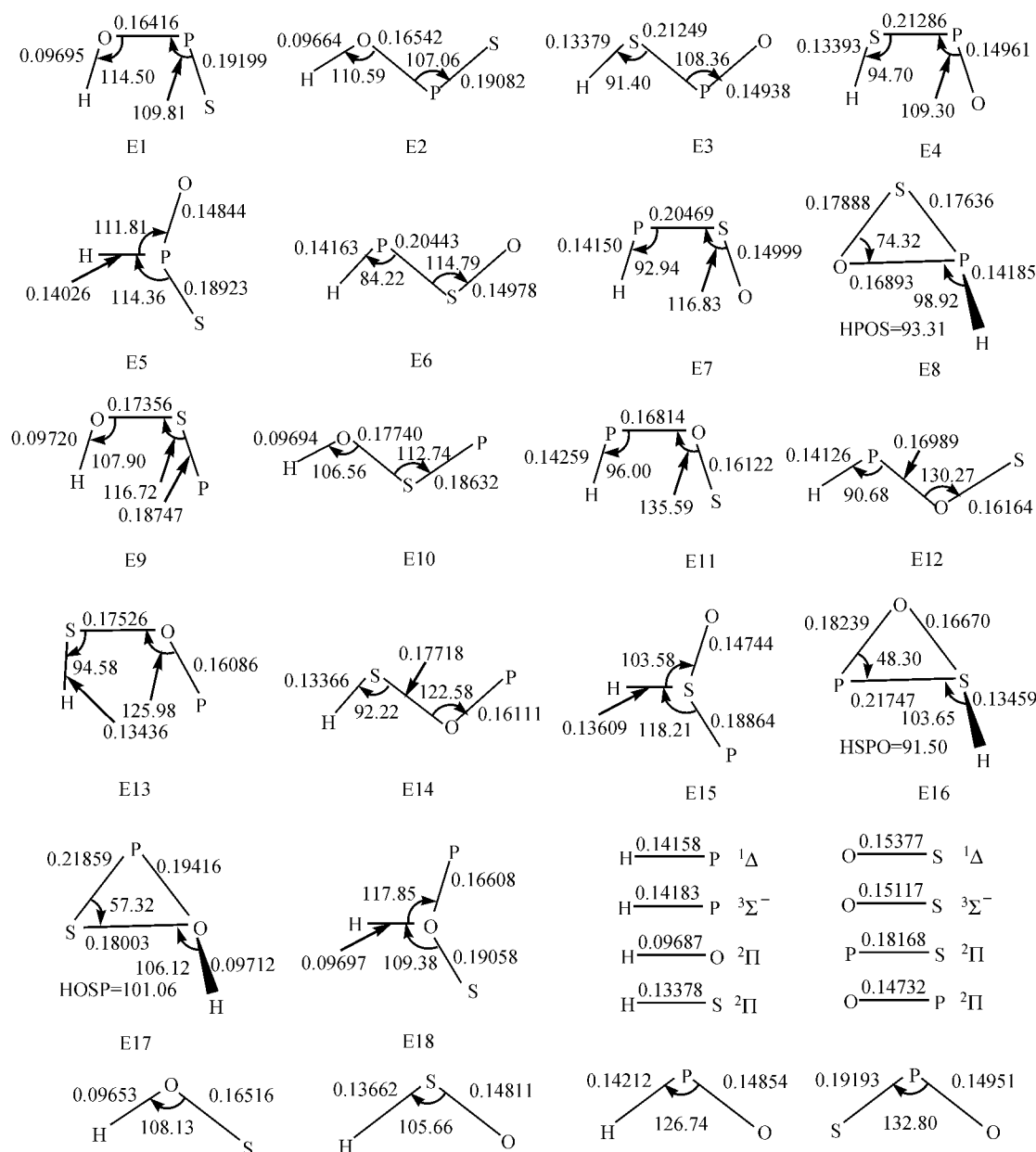


图1 HPOS异构体结构参数[键长: nm,键角: (°)]

Figure 1 Predicted geometric structures for HPOS isomers [bond lengths: nm; bond angles: (°)]

单键;而P—S键长0.18747 nm和0.18632 nm表明它们是正常的双键. E11和E12是顺式和反式的H—P—O—S连接方式的异构体,其S—O键长分别为0.16122 nm和0.16164 nm,说明这2个键长介于单键和双键之间;而P—O键长0.16814 nm和0.16989 nm表明它们是正常的单键. 异构体E13和E14是顺式和反式的H—S—O—P连接方式的异构体,其S—O键长分别为0.17526 nm和0.17718 nm,说明这2个键长是典型的单键结构;而P—O键长0.16086 nm和0.16111 nm表明它们介于单键和双键之间.

2.2 体系的异构化过程及解离

在MP2/6-311++G(d,p)理论水平下优化得到的HPOS体系的25个过渡态的结构方式及结构参数示于图2,利用优化所得到的稳定几何构型,过渡态和碎片,一个示意性的体系势能面示于图3. 异构体E1和E2是势能面上能量的较低点,异构体E1发生的异构化反应中具有最低势垒的通道是从E1经过过渡态TS1/2发生立体的H—O键旋转的过程而异构化为异构体E2,反应中无键的断裂和生成,其反应势垒高度为35.51 kJ/mol,而其逆向过程(E2→E1)的反应势垒高度为24.70 kJ/mol,所以E1和E2

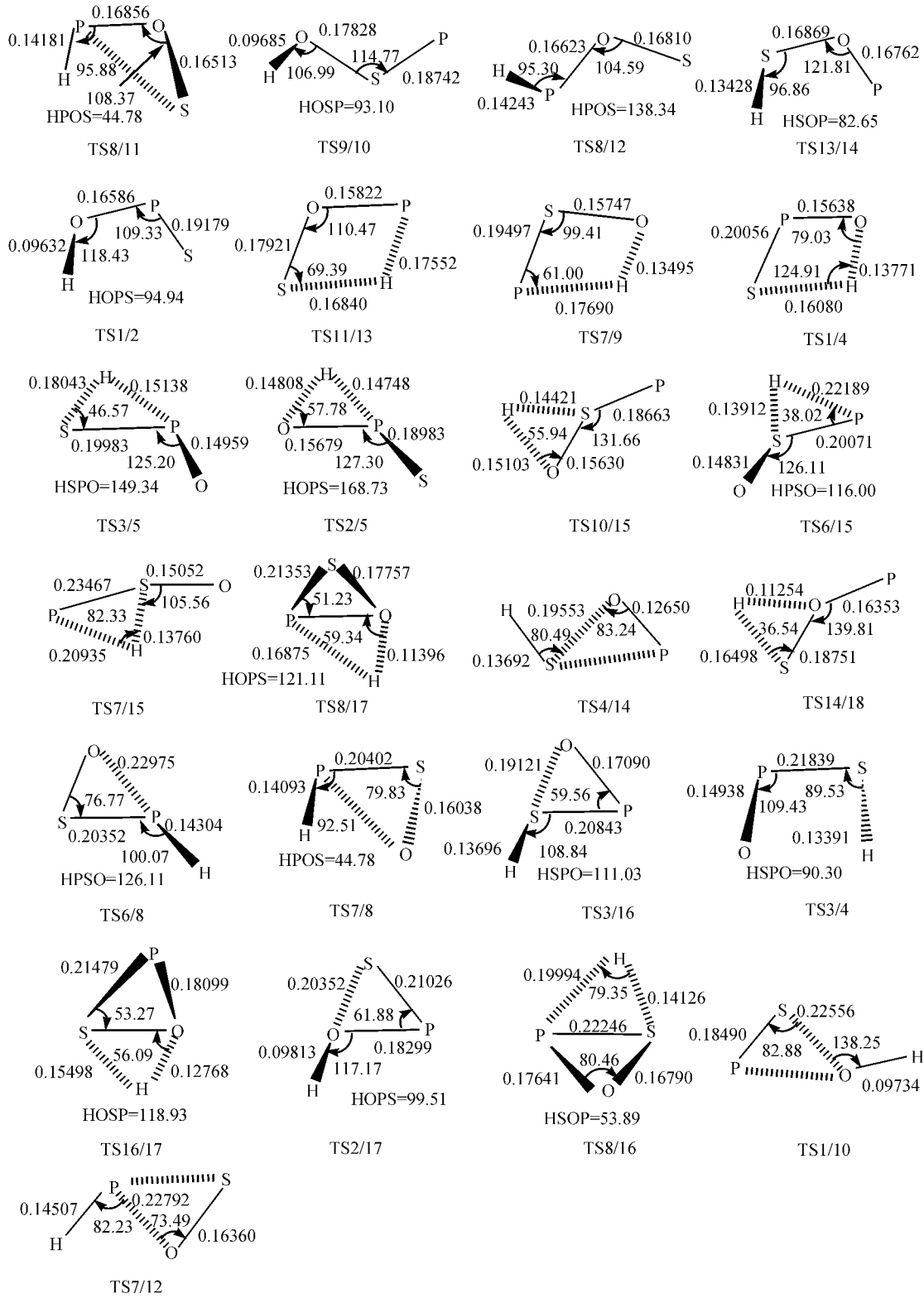


图 2 优化得到的 HPOS 体系过渡态结构及结构参数[键长: nm,键角: (°)]

Figure 2 The structural parameters of optimized transition states of HPOS system [bond lengths: nm; bond angles: (°)]

是容易相互异构的,又因为由 E1 异构化为 E4 和 E10 的势垒分别为 123.63 kJ/mol 和 303.29 kJ/mol, 所以 E1 和 E2 处于一个较深的势阱中,因此可以认

为它们是动力学稳定的物种,而且是共存的. 同样, 异构体 E3 和 E4 也是处于一个较深的势阱中,其具有最低异构化势垒的异构化过程是由 E4 经过渡态

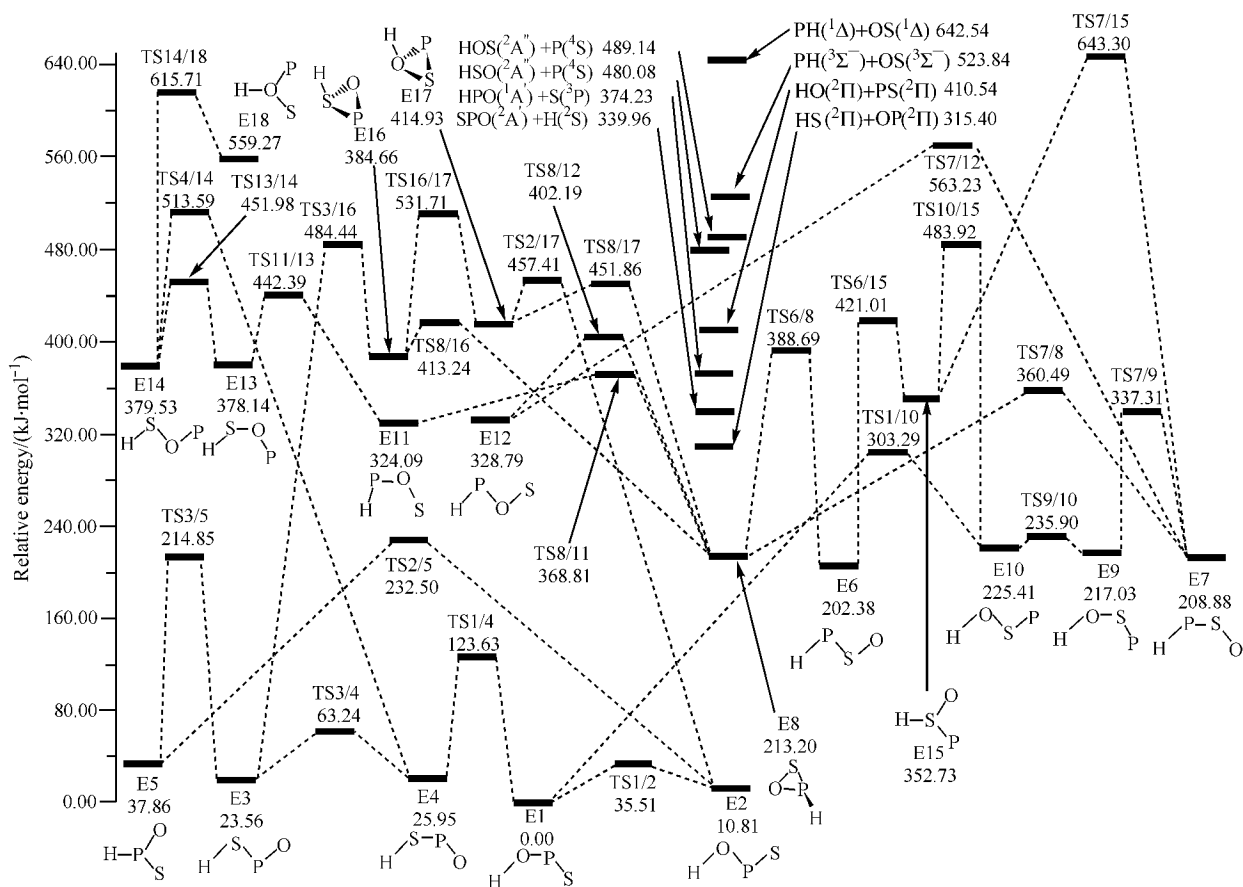


图3 QCISD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-311++G(d,p)并包含零点能水平下 HPOS 体系的异构化势能面

Figure 3 Schematic potential energy surface of HPOS system at QCISD(T)/6-311++G(3df,2p)//MP2/6-311++G(d,p) level of theory with zero-point vibrational energy included

TS1/4 异构化为 E1, 其反应势垒为 97.68 kJ/mol, 所以可以认为 E3 和 E4 是动力学稳定的物种. 对于异构体 E5, 它的 2 个异构化过程分别是经过渡态 TS3/5 和 TS2/5 异构化为异构体 E3 和 E2, 其势垒高度分别为 176.99 kJ/mol 和 194.64 kJ/mol, 这 2 个势垒在一般条件下是相对较高的, 所以异构体 E5 是动力学稳定的异构体. 同样, 异构体 E6, E7 和 E8 的动力学稳定性也是较高的, 因为它们异构过程中具有最低异构化能量的过程的势垒分别高达 186.31 kJ/mol (E6 → E8), 128.43 kJ/mol (E7 → E9) 和 155.61 kJ/mol (E8 → E11). 另外的 10 个异构体可以被认为是动力学不稳定的物种, 因为它们的最低异构化势垒分别为 18.87 kJ/mol (E9 → E10), 77.88 kJ/mol (E10 → E1), 44.72 kJ/mol (E11 → E8), 73.40 kJ/mol (E12 → E8), 64.25 kJ/mol (E13 → E11), 72.45 kJ/mol (E14 → E13), 68.28 kJ/mol (E15 → E6), 28.58 kJ/mol (E16 → E8), 42.48 kJ/mol (E17 → E2), 56.44 kJ/mol (E18 → E14), 均小于 80 kJ/mol, 在一般的实验条件下可以认为它们是不稳定的. 综上所述, 在所有 18 个 HPOS

体系的异构体中, E1 ~ E8 是动力学稳定的, 而其它异构体可以认为是动力学不稳定的异构体.

图 3 中列出了几种 HPOS 异构体的能量较低的解离通道, 从中可以知道 $\text{HS}(^2) + \text{OP}(^2)$ 和 $\text{SPO}(^2\text{A}) + \text{H}(^2\text{S})$ 是能量最低的 2 种解离方式, 从解离能量来看, 这些解离过程要优先于一些异构化过程, 而且它们是与动力学稳定的 E1 ~ E4 直接相关的. 对于异构体 E1 和 E2, 它们的直接解离产物为 $\text{SPO}(^2\text{A}) + \text{H}(^2\text{S})$, 可以和这个解离通道竞争的异构化过程是经过渡态 TS1/4 异构化为 E3 和 E4, 然后解离成为最稳定的碎片方式 $\text{HS}(^2) + \text{OP}(^2)$, 所以对于 HPOS 体系的异构体来说其解离产物应该是 $\text{HS}(^2) + \text{OP}(^2)$ 和 $\text{SPO}(^2\text{A}) + \text{H}(^2\text{S})$.

2.3 HPO₂, HPS₂ 及 HNOS 体系的比较

根据 2.2 节的讨论可知, 在所有 18 个 HPOS 体系的异构体中, 只有 E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 和 E8 是动力学稳定的. 这和 HNOS 体系不同, 因为在 HNOS 体系中发现了 14 个动力学稳定的异构体. 对于 HPOS 体系, 动力学和热力学最稳定的连接方式

的异构体是 HOPS, 同样在 HPO_2 和 HPS_2 体系中, 具有 HOPO 和 HSPS 连接方式的异构体是最稳定的, 而在 HNOS 体系中, 热力学和动力学最稳定的异构体的连接方式却是 HNSO, 而 HONS 连接方式的异构体的能量较高, 这主要是由于在前几种体系中, P 原子处于中间时会形成四价态, 而 N 原子在中间时只会形成三价态, 使 HNOS 的能量比具有两个双键的 HNSO 异构体的能量高许多. 异构体 E3 和 E4 也是热力学和动力学较稳定的, 和 HOPO, HSPS 及 HSNO 连接方式相似. 由于 *cis*-HSNO, *trans*-HSNO, *cis*-HOPO 异构体都已得到了实验的证实, 所以我们在实验中能观测到异构体 E1, E2, E3 和 E4 的存在. 对于异构体 E5, 具有同样连接方式的异构体 $\text{HP}(\text{O})\text{O}$, $\text{HP}(\text{S})\text{S}$ 和 $\text{HN}(\text{O})\text{S}$ 都具有较高的动力学稳定性, 因此我们预测异构体 E5 应该是可以观测到的. 对于异构体 E6 和 E7, 同样方式的 HPOO 和 HPSS 是不稳定的, 但是 HNSO 却是非常稳定的, 而且实验中已观察到顺式和反式的 HNSO 的存在, 计算结果又说明异构体 E6 和 E7 是动力学稳定的异构体, 因此可以推测异构体 E6 和 E7 在实验中可能观测到. 同样, 异构体 E8 也是处于一个较深的势阱中, 动力学较稳定, 由于它是环外 P—H 成键, 所以具有较高超价性的 P 可以形成稳定的立体结构, 其价键结构方式和 NH_3 及 PH_3 相似. 同样方式的异构体 $\text{HP}(\text{S})\text{S}(\text{C}_s)$ 的动力学稳定性也较高, 因此我们期待着对这个异构体的实验观测.

3 结论

在 MP2/6-311++G(d,p) 和 QCISD(T)/6-311++G(3df,2p) (单点) 水平下计算得到了包括 18 个异构体和 25 个过渡态的 HPOS 体系势能面, 并利用理论分析方法对 18 个异构体的价键结构进行了分析, 指出了 P 元素的超价性在稳定异构体, 提高热力学稳定性方面所起的作用, 并和 HNOS, HPS_2 及 HPO_2 体系进行了比较研究. 在所有 18 个异构体中有 8 个异构体被证明是动力学稳定的, 根据计算结果可以推测这几个动力学稳定的异构体在热化学条件下可能观测到.

References

- 1 Davies, P. B.; Thrush, B. A. *Proc. Roy. Soc. A* **1968**, 302, 243.

- 2 Withnall, R.; Andrews, L. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4610.
- 3 Cramer, C. J.; Famini, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5460.
- 4 Bell, I. S.; Ahmad, I. K.; Hamilton, P. A.; Davies, P. B. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 311.
- 5 Mielke, Z.; Andrews, L. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4313.
- 6 Yu, H.-T.; Chi, Y.-J.; Fu, H.-G.; Huang, X.-R.; Li, Z.-S.; Sun, J.-Z. *Sci. China, Ser. B* **2002**, 45, 1.
- 7 Yu, H.-T.; Chi, Y.-J.; Fu, H.-G.; Huang, X.-R.; Li, Z.-S.; Sun, J.-Z. *Sci. China, Ser. B* **2002**, 45, 282.
- 8 Yu, H.-T.; Chi, Y.-J.; Fu, H.-G.; Huang, X.-R.; Li, Z.-S.; Sun, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 49 (in Chinese).
(于海涛, 池玉娟, 傅宏刚, 黄旭日, 李泽生, 孙家钟, 化学学报, **2002**, 60, 49.)
- 9 Chi, Y.-J.; Yu, H.-T.; Fu, H.-G.; Huang, X.-R.; Li, Z.-S.; Sun, J.-Z. *Chin. J. Chem.* **2002**, 20, 760.
- 10 Richert, H. *Z. Allorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 171.
- 11 Gemser, O.; Richert, H. *Z. Allorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 313.
- 12 Kirchhoff, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2437.
- 13 Cassoux, P.; Serafini, A.; Fong, G. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1204.
- 14 Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 3668.
- 15 Ehrhardt, C.; Albrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1986**, 108, 417.
- 16 Nonella, M.; Huber, J. R.; Ha, T.-K. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5203.
- 17 Almond, M. J.; Downs, A. J.; Jeffery, T. L. *Polyhedron* **1988**, 7, 629.
- 18 Cadenas-Jirón, G. I.; Cadenas-Lailhacar, C.; Torro-Labbe, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, 210, 279.
- 19 Joo, D. L.; Clouthier, D. J. *Chem. Phys.* **1996**, 104, 8852.
- 20 Yu, H.-T.; Chi, Y.-J.; Fu, H.-G.; Huang, X.-R.; Sun, J.-Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2002**, 18, 87 (in Chinese).
(于海涛, 池玉娟, 傅宏刚, 黄旭日, 孙家钟, 物理化学学报, **2002**, 18, 87.)
- 21 Yu, H.-T.; Ding, Y.-H.; Huang, X.-R.; Li, Z.-S.; Fu, H.-G.; Sun, C.-C. *J. Mol. Struct.* **2001**, 574, 47.
- 22 Yu, H.-T.; Fu, H.-G.; Chi, Y.-J.; Huang, X.-R.; Li, Z.-S.; Sun, C.-C. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 359, 373.
- 23 Fu, H.-G.; Yu, H.-T.; Chi, Y.-J.; Li, Z.-S.; Huang, X.-R.; Sun, C.-C. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 361, 62.