

磷炔 $R-C\equiv P(R = -BH_2, -CH_3, -NH_2, -OH)$ 及其异构体的稳定性*

于海涛¹ 池玉娟¹ 傅宏刚^{1, 2} 李泽生^{1, 2} 孙家钟^{1, 2}

(¹ 黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080; ² 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 采用 B3LYP 和 CCSD(T) 方法对 $R-C\equiv P(R = -BH_2, -CH_3, -NH_2, -OH)$ 体系进行了理论研究. 结果表明, 含 $C\equiv P$ 三键的异构体 $BH_2-C\equiv P$ 和 $CH_3-C\equiv P$ 在各自的体系中分别是热力学最稳定的结构. 而在 $HO-C\equiv P$ 和 $NH_2-C\equiv P$ 体系中, 热力学最稳定的结构却是 $H-P=C=O$ 和含 $C\equiv N$ 三键的 $N\equiv C-PH_2$. 动力学理论研究表明, 没有相关实验研究的 $R-C\equiv P(R = -BH_2, -NH_2)$ 体系中共有 5 种异构体是动力学稳定的. 在 $HO-C\equiv P$ 体系的 2 种动力学稳定的异构体中, $H-P=C=O$ 连接方式的异构体已被实验所证实, 而另外一种 $HO-C\equiv P$ 连接方式的异构体的动力学稳定性较高, 实验中可以观察到. 对于 $CH_3-C\equiv P$ 体系, 研究所预示的 2 种动力学稳定的异构体中 $CH_3-C\equiv P$ 已被实验证实, 从理论上推测另一种动力学稳定性较高的异构体 $HC\equiv C-PH_2$ 在实验中也可以检测到.

关键词: 磷炔, 异构化, 动力学稳定性

中图分类号: O641.1

磷炔是一类含 $P\equiv C$ 三键的化合物, 此类化合物的合成对实验化学来说一直是一个巨大的挑战. 难于合成的磷炔主要是含简单的有机官能团的磷炔和杂原子取代的磷炔, 因为当有机官能团较大时, 它能较好地稳定 $P\equiv C$ 多重键, 合成出来的物质甚至可以在常温下存在^[1], 而已合成出来的几种简单有机官能团或杂原子取代的磷炔却只能在低温下存在^[2-5]. 实际上含 $P\equiv C$ 多重键的物质除了具有高度的反应活性以外, 使它不能稳定存在的另外一个原因是这种物质本身可以发生异构化反应而生成双烯式化合物 $P=C=R$. 因此利用理论方法首先预测出含 $P\equiv C$ 多重键的化合物的动力学稳定性对选择实验合成对象来说是一个有效的方法, 同时理论计算也可以说明已合成出来的含 $P\equiv C$ 三键化合物的稳定性原因, 包括动力学因素和电子结构因素. Jayasuriya^[6] 曾用分子静电势方法讨论了 $-CH_3$, $-C\equiv CH$ 和 $-CH=CH_2$ 取代的磷炔的结构与稳定性. 另外, 已有许多关于标题化合物及异构体的理论、光谱及合成研究的报导^[7-24]. 我们从动力学角度对 $-BH_2$, $-CH_3$, $-NH_2$ 和 $-OH$ 取代的磷炔的异构体的稳定性进行预测, 并与实验进行比

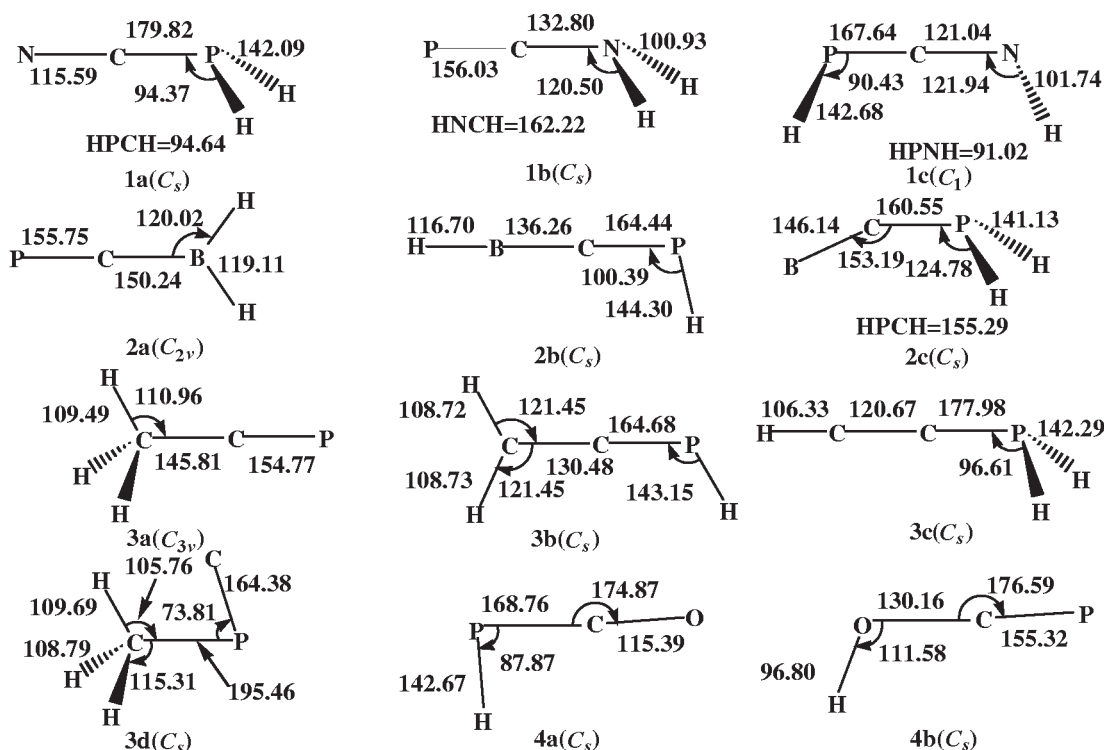
较, 对异构体结构进行了分析.

1 计算方法

计算采用密度泛函方法, 在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平下得到了各异构体和过渡态的结构, 并用频率进行了验证, 文中所述结构参数和零点能均为 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平下的值. 计算中使用耦合簇(CCSD(T))方法, 在 6-311++G(3df, 2p) 基组下使用 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平下的几何对各驻点进行了单点能量校正, 势能面(PES)采用 CCSD(T)/6-311++G(3df, 2p)//B3LYP/6-311++G(d, p) 水平下的能量值并包含 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平下的零点能(ZPVE), 能量的讨论均在此级别下. 此外, 每个体系能量的相对零点均是各自体系能量最低的异构体. 反应路径的计算采用内禀反应坐标法(IRC), 在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平下完成, 所有计算均使用 Gaussian 98 程序在 SGI/Origin 300 服务器上完成.

2 结果与讨论

2.1 异构体几何

图 1 B3LYP/6-311++G(*d, p*)水平下异构体的结构Fig. 1 The structures of isomers at B3LYP/6-311++G(*d, p*) level

Bond distances are in pm, and bond angles in degree; HPCH, HNCH, HPNH: dihedral angle

标题中几个体系的异构体结构及结构参数示于图 1 中. 对 $\text{NH}_2-\text{C}\equiv\text{P}$ 体系, 优化得到的 3 个异构体的热力学稳定性顺序为 **1a** NCPH_2 ($0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) > **1b** PCNH_2 ($63.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) > **1c** HPCNH ($74.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 根据键长和电子结构分析可以推断出这三个异构体的价键结构分别为 $\text{N}\equiv\text{C}-\text{PH}_2$ 、 $\text{P}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$ 和 $\text{HP}=\text{C}=\text{NH}$. 很显然, 形成含 $\text{N}\equiv\text{C}$ 三键的异构体 **1a** 比形成含 $\text{P}\equiv\text{C}$ 三键的异构体 **1b** 在能量上要有利. 在 $\text{BH}_2-\text{C}\equiv\text{P}$ 体系中, 也得到了 3 种异构体, 根据键长及电子结构分析可知 **2a** ($0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和 **2b** ($126.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的结构分别为 $\text{P}\equiv\text{C}-\text{BH}_2$ 和 $\text{HB}=\text{C}=\text{PH}$; 而 **2c** ($407.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的结构有些特殊, 它的 $\text{B}-\text{C}$ 键长 146.14 pm , 表明它处于 $\text{B}-\text{C}$ 单键和 $\text{B}=\text{C}$ 双键之间, 而 $\text{C}-\text{P}$ 键长 160.55 pm 说明它是一个介于 $\text{C}=\text{P}$ 双键和 $\text{C}\equiv\text{P}$ 三键之间的共价键. 总的来说在 **2c** 中, 中间的 C 原子仍是饱和的. 和这种价键结构相应的是它的分子结构, 优化表明在异构体 **2c** 中, $\text{B}-\text{C}-\text{P}$ 链不是类似于双烯的直线构型, 而有一个 153.19° 的角度, 使双烯结构发生了一些畸变, 同时也使体系的能量上升. 含有这种价键结构的异构体的动力学稳定性一般是较低的, 后面讨论的结果证

实了这种推测. 对于 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{P}$ 体系, 共得到了它的 4 个异构体, 这几个异构体的热力学稳定性顺序为 **3a** ($0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) > **3b** ($73.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) > **3c** ($90.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) > **3d** ($278.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 价键分析表明, **3a**、**3b** 和 **3c** 的结构分别为 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{P}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{PH}$ 和 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{PH}_2$. 异构体 **3d** 中存在一个角型的 $\text{C}-\text{P}-\text{C}$ 结构, 其 H 位 C 与 P 的键长为 195.46 pm , 说明这是一个非常弱的单键; 而 $\text{C}-\text{C}$ 距离 217.51 pm 说明它们之间并未形成有效的化学键, 因此可以把 **3d** 看做是 CH_3 与 CP 形成的一个络合物, 再考虑到 **3d** 的热力学稳定性较低, 估计其很难存在, 后面对其动力学稳定性的讨论将证明这一推测. 对 $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{P}$ 体系, 我们只考虑了 2 种能量较低的异构体, $\text{HP}=\text{C}=\text{O}$ (**4a**) 和 $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{P}$ (**4b**), 其中 **4b** 的能量比 **4a** 高 $85.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明在 $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{P}$ 体系中, 形成双烯结构比形成 $\text{C}\equiv\text{P}$ 三键在能量上要有利.

2.2 异构体的动力学稳定性

优化得到的几个体系的转换过渡态的结构示于图 2 中. 图 3 是这几个体系的异构化作用图, 每个体系均以最稳定的异构体做为能量零点. 从图 3 中可以知道, 对于 $\text{NH}_2-\text{C}\equiv\text{P}$ 体系, 经过 2 个含有

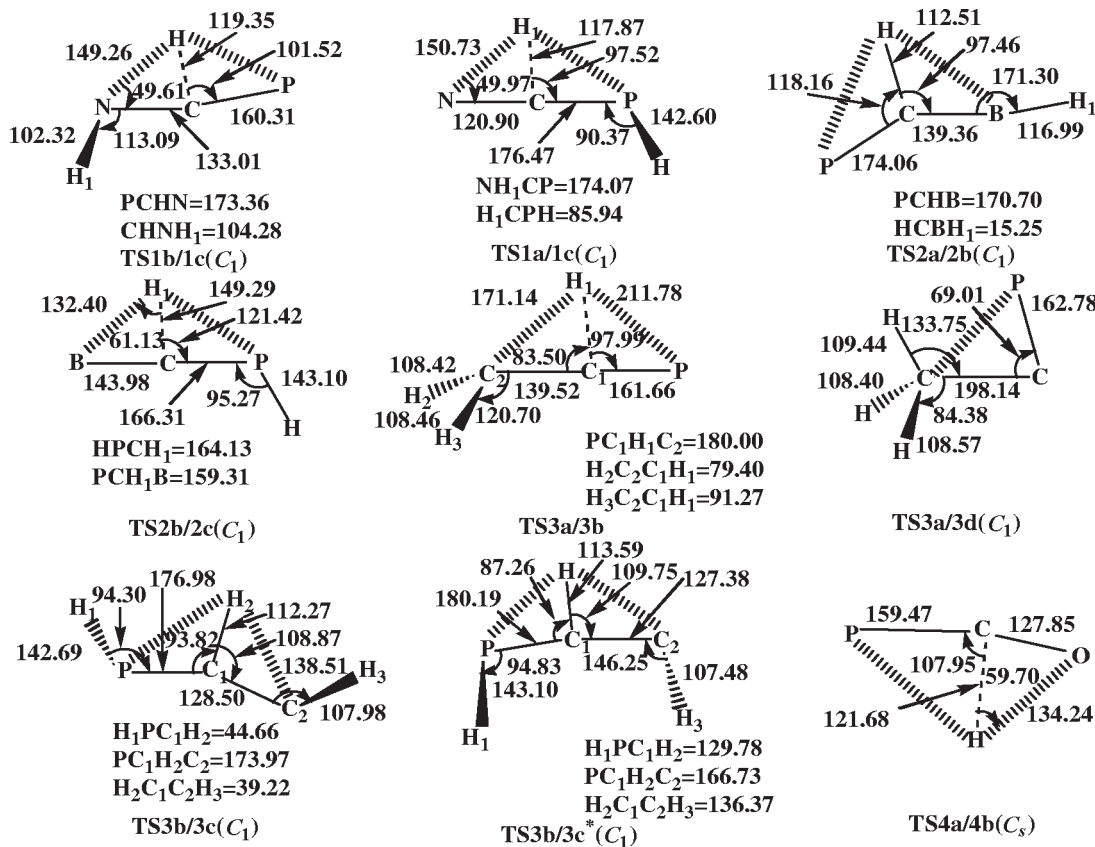


图2 B3LYP/6-311++G(d,p)水平下过渡态的结构

Fig. 2 The structures of transition states at B3LYP/6-311++G(d,p) level

Bond distances are in pm, and bond angles in degrees; PCHN, CHNH₁, *et al.*: dihedral angle

PCNH 四元环的过渡态, 发生 H 原子由 N 原子向 P 原子转移的过程, 使异构体 **1b** 异构化为 **1c**, 然后又异构化为 **1a**. 由于这 3 个异构体的最低异构化势垒为 $280.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**1a**→**1c**), $205.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**1c**→**1a**) 和 $254.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**1a**→**1b**), 所以在一般热化学条件下这几个异构化过程很难发生. 因此这 3 个异构体均是动力学稳定的, 在合适的实验中应该能观察到它们的存在. 对于 $BH_2-C\equiv P$ 体系, 异构体 **2c** 经过过渡态 **TS2b/2c** 发生 H 原子由 P 原子向 B 原子转移过程的势垒仅为 $32.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明异构体 **2c** 的动力学稳定性非常低, 很难存在. 另外 2 个异构体的最低异构化势垒为 $250.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**2a**→**2b**) 和 $124.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**2b**→**2a**), 说明它们的动力学稳定性较高, 在实验中应该可以观测到. 在 $CH_3-C\equiv P$ 体系中, **3b** 和 **3d** 的最低异构化势垒为 $72.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**3b**→**3a**) 和 $8.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**3d**→**3a**), 说明这 2 个异构体是动力学不稳定的; 而异构体 **3a** 和 **3c** 的最低异构化势垒分别为 $146.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**3a**→**3b**) 和 $111.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**3d**→**3a**), 居于较深的势垒中, 说明这 2 个异构体的动

力学稳定性较高, 在实验中能观测到的可能性较大. 对于异构体 **4a** 和 **4b**, 可以认为它们都是动力学稳定的, 因为异构体 **4a** 经过过渡态 **TS4a/4b** 异构化为异构体 **4b** 的势垒高达 $286.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而其反向势垒也达到了 $200.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.3 与实验的比较及预测

根据前面的讨论可知, 在 $NH_2-C\equiv P$ 体系中, 形成含 $N\equiv C$ 三键的异构体 (**1a**) 比形成含 $P\equiv C$ 三键的异构体 (**1b**) 及双烯结构的异构体 (**1c**) 在热力学上要有利. 到目前为止, 这几个化合物在实验中仍未检测到. 对异构体 **1b** 的结构及对 $P\equiv C$ 三键的作用及热力学稳定性的理论预测较多^[6-7, 22], 而异构体 **1c** 已经做为大分子的母体化合物 (parent compound) 被实验和理论研究过^[9, 24]. 理论计算结果表明这三个异构体的动力学稳定性较高, 因此我们认为如果选择了合适的前驱体及实验条件, 在实验中应该能够检测到这三个异构体的存在. 同样, 到目前为止仍没有关于 $BH_2-C\equiv P$ 体系的实验研究的报导, 对于异构体 **2c**, 它异构化为异构体 **2b** 的势垒非常低, 动力学稳定性较低, 因此实验中不可能观测

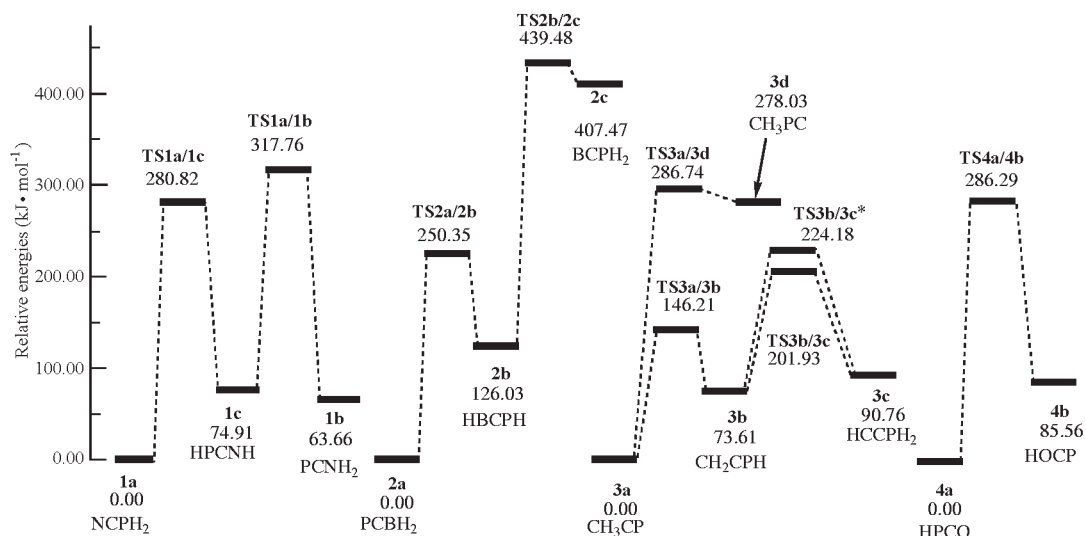


图3 CCSD(T)/6-311 + +G(3df,2p)//B3LYP/6-311 + +G(d,p)水平(含零点能校正)下体系异构化过程
 Fig. 3 The isomerizations at CCSD(T)/6-311 + +G(3df,2p)//B3LYP/6-311 + +G(d,p) level with zero-point energies correction

到. 异构体 **2a** 及 **2b** 的动力学稳定性较高, 再考虑到其它研究者对含硼和 $P=C$ 三键化合物的理论预测结果^[6-7, 17, 20], 我们认为在实验中检测到异构体 **2a** 及 **2b** 的可能性非常大. 在 $CH_3-C\equiv P$ 体系中, 理论预示只有含 $P=C$ 三键的异构体 **3a** 和含 $C=C$ 三键的异构体 **3c** 的动力学稳定性较高, 在实验中应该可以检测到, 而实验结果^[11-15]表明异构体 **3a** 是存在的, 异构体 **3c** 仍有待实验的证实. 在 $HO-C\equiv P$ 体系中, 实验已经观察到了热力学及动力学均是最稳定的异构体 **4a**^[25], 但由于异构体 **4b** 的动力学稳定性较高, 因此估计它也可以在实验中稳定存在.

References

- 1 Becker, G.; Gresser, G.; Uhl, W. *Z. Naturforsch.*, **1981**, **36B**: 16
- 2 Gier, T. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, **83**: 1769
- 3 Nixon, J. F. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**: 1327
- 4 Markovskii, L. N.; Romanenko, V. D. *Tetrahedron*, **1989**, **45**: 6019
- 5 Regitz, M. *Chem. Rev.*, **1990**, **90**: 191
- 6 Jayasuriya, K. *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, **44**: 327
- 7 Jayasuriya, K. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1992**, **257**: 405
- 8 Tyler, J. K. *J. Chem. Phys.*, **1964**, **40**: 1170
- 9 Nguyen, M. T.; Hegarty, A. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1985**: 2005
- 10 Strey, G.; Mills, I. *Mol. Phys.*, **1973**, **26**: 129
- 11 Frost, D. C.; Lee, T.; McDowell, C. A. *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, **23**: 472
- 12 Westwood, N. P. C.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**: 1405
- 13 Hopkinson, M. J.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C. *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, **42**: 460
- 14 Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C. *J. Mol. Spectrosc.*, **1979**, **77**: 270
- 15 Burckett, J. C. T. R.; Laurent, S.; Cooper, T. A.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohashi, O.; Ohno, K. *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, **79**: 215
- 16 Bachrach, S. M. *J. Org. Chem.*, **1997**, **62**, 5801
- 17 Lee, E. P. F.; Nyulászi, L.; Veszprémi, T. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 6481
- 18 Nguyen, M. T.; Hegarty, A. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1985**: 1999
- 19 Nguyen, M. T.; Hegarty, A. F.; McGinn, M. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1985**: 1991
- 20 Hübler, K.; Schwerdtfeger, P. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**: 157
- 21 Mavridis, A.; Harrison, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**: 7651
- 22 Nguyen, M. T.; Ruelle, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **1984**, **80**: 1225
- 23 Joantéguy, S.; Pfister-Guillouzo, G.; Chermette, H. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 3505
- 24 Yoshifuji, M.; Niitsu, T.; Toyota, K.; Inamoto, N. *Polyhedron*, **1988**, **7**: 2213
- 25 Mielke, Z.; Andrews, L. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, **181**: 355

The Stability of Phosphaalkynes $R-C\equiv P$ ($R = -BH_2, -CH_3, -NH_2, -OH$) and Their Isomers*

Yu Hai-Tao¹ Chi Yu-Juan¹ Fu Hong-Gang^{1,2} Li Ze-Sheng^{1,2} Sun Jia-Zhong^{1,2}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080; ²State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract B3LYP and CCSD(T) methods were employed to investigate the systems of $R-C\equiv P$ ($R = -BH_2, -CH_3, -NH_2, -OH$). The results indicate that isomers $P\equiv C-BH_2$ and $CH_3-C\equiv P$ containing $C\equiv P$ triple bond are thermodynamically the most stable species in $BH_2-C\equiv P$ and $CH_3-C\equiv P$ systems, respectively. But in the systems of $HO-C\equiv P$ and $NH_2-C\equiv P$, $H-P=C=O$ and $N\equiv C-PH_2$ containing $C\equiv N$ triple bond are thermodynamically the most stable species, respectively. The calculated results on the kinetic stability indicate that for $R-C\equiv P$ ($R = -BH_2, -NH_2$) systems, in which no experimental information are available, five isomers are kinetically stable. In $HO-C\equiv P$ system, two kinetically stable species are located. Isomer $H-P=C=O$ has been detected in experiment, and in view of higher kinetic stability, another isomer $HO-C\equiv P$ should be experimentally observable. For $CH_3-C\equiv P$ system, isomer $CH_3-C\equiv P$ has been observed in experiment, and another kinetically stable isomer $HC\equiv C-PH_2$ ought to be detected in future experiments.

Keywords: Phosphaalkyne, Isomerization, Kinetic stability