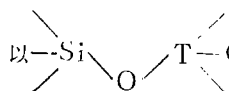


硅酸盐中桥联键的机制 及其性质的CNDO/2法研究*

高孝恢

(中南工业大学, 长沙)



以 $-\text{Si}-\text{O}-\text{T}-$ ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}, \text{B}$) 为CNDO/2法计算模型, 分析了桥联键的成键机制, 解释了硅酸盐的通常性质。以体系总能量随桥角变化关系, 解释了硅酸盐矿物及沸石分子筛中桥角 $\angle\text{Si}-\text{O}-\text{T}$ 出现的范围和几率。

由计算结果还发现, 桥氧上具有较高的非键 p -电子电荷 Q_p^0 , 并随桥氧的第三配原子性质和距离 $R(\text{M}-\text{O}^{\text{br}})$ 而变化, 使桥氧具有授受电子的双重性质。在此基础上, 探讨了沸石分子筛的碳离子催化活性机理, 提出了锁与匙匹配原子对的催化活性中心的新观点。

关键词: 硅酸盐 桥键与催化 量子化学

硅酸盐涉及一大类无机材料和很多天然矿物。自六十年代以来, 用量子化学计算方法研究其结构和性质的关系, 已经获得了许多有意义的结果, Gibbs^[1]对此作了综述。

最近笔者^[2]由分子轨道观点以及对CNDO/2法计算结果的分析, 获得了硅酸盐结构三条新的规则。并预计到锂、钛等元素可能进入骨架而成为杂硅酸盐, 其中钛杂硅酸盐, 已由庞文琴等^[3]研究Ti-Si Pentasil型分子筛结构时所证实。

对于硅酸盐中桥联键的机制及其性质关系的研究, 尚未见报道, 本文对此进行了初步探讨。

计算模型及细节

孤 SiO_4^{4-} 硅酸盐, 我们^[4,5]已对其结构与键性关系作了研究, 本文主要涉及聚硅酸盐。

本文于1989年7月15日收到。

* 科学基金资助课题

在聚硅酸盐中,其骨架都是以 —Si—O—T— (其中 $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$ 等)基团作有限或无限的重复连接,其他金属离子作为这些基团的电荷补偿体,嵌于骨架空隙之中,所以 —Si—O—T— 可以认为是聚硅酸盐中的最小原子簇,并且包含有桥联

键。由于硅酸盐中化学键是定域的,取 —Si—O—T— 作为量子化学计算模型,研究一般聚硅酸盐中桥联键的性质应该是合理的。事实上,这类模型已用于研究硅酸盐的电子结构与态密度^[6],沸石与硅石中的作用位置^[7],以及架状硅酸盐中键长、键角关系等等,都取得了较好的结果。

考虑到电荷平衡体对桥键性质产生影响,在计算时我们取氢或碱金属原子作为 —Si—O—T— 的端元氧的电荷平衡体。同时,为考察桥氧(O^{br})性质受第三配的影响,又分别以氢、碱金属、碱土金属为 O^{br} 的第三配体进行计算。实际计算的模型分子如图1。

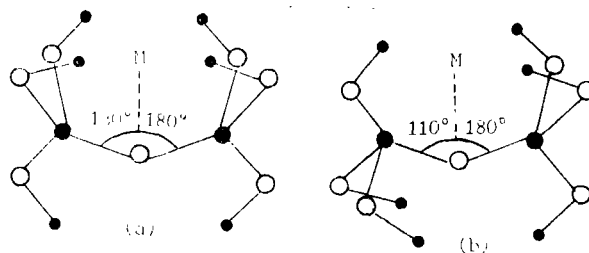


图1 计算的模型分子

Fig. 1 Model molecules of calculation

图1中(a)为遮蔽式的,(b)为交错式的。这些分子的 $\angle \text{O—Si—O}$ 取 109.47° , $\angle \text{Si—O—M}$ 取我们^[4]曾经优选的 106° 。核间距 $R(\text{O—H})$ 、 $R(\text{Si—O})$ 、 $R(\text{Al—O})$ 分别取 $0.96 \text{ \AA}$ 、 $1.635 \text{ \AA}$ 及 $1.78 \text{ \AA}$ 。与 O^{br} 配位原子M间的 $R(\text{M—O})$ 取一系列不同值。为了解表面 O^{br} 的性质,还计算了M由X-轴正负不同方向配位的差别。由于其差别不显著,文中只列出从X-轴正方向与 O^{br} 配位的结果。

还计算了若干个更大一些的分子如 $\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 及其等电子体系 $[\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{1+}$ 、 $\text{H}_8\text{AlSi}_2\text{O}_{10}$ 、 $[\text{H}_8\text{AlSi}_2\text{O}_{10}]^{1-}$,以兹了解 O^{br} 某些特性随体系复杂化而变化的情况。上述计算所需的各种原子参数,均采用Pople等的数值。计算是用Frotran VI语言程序在日立M-150型机器上完成,基本结果列在表1及表2中。

表 1 模型分子的总能量EE(au), 键级P(T—C_{br}),
净电荷Q_{o^{net}}及C_{br}的非键P-电荷Q_{oⁿ}

Table 1 Total Energy EE(au) of Model Molecules, Bond Order P(T—C_{br}),
Net Charge Q_{o^{net}} and Nonbonding Charge of *p*-Orbitals of Bridging Oxygen

molecule	∠si-O-T	EE(au)	P(Si-C _{br})	P(Al-C _{br})	Q _{o^{net}}	Q _{oⁿ}
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	180°	-136.3195	0.9304	0.6583	-0.7039	3.0433
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	170°	-136.3198	0.9299	0.6585	-0.7024	2.9866
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	160°	-136.3212	0.9284	0.6589	-0.6982	2.9285
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	150°	-136.3218	0.9258	0.6607	-0.6956	2.8962
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	145°	-136.3221	0.9238	0.6582	-0.6881	2.8836
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	140°	-136.3116	0.9211	0.6574	-0.6845	2.8500
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	138°	-136.3100	0.9199	0.6570	-0.6832	2.8410
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	135°	-136.2975	0.9177	0.6562	-0.6815	2.8405
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	130°	-136.2514	0.9134	0.6544	-0.6795	1.8379
[H ₆ AlSiO ₇] ¹⁻	110°	-134.2175	0.8981	0.6373	-0.6542	1.3400
H ₆ Si ₂ O ₇	180°	-138.2869	0.8376	—	-0.7791	3.0006
H ₆ Si ₂ O ₇	170°	-138.2875	0.8384	—	-0.7767	2.9749
H ₆ Si ₂ O ₇	160°	-138.2881	0.8419	—	-0.7760	2.9101
H ₆ Si ₂ O ₇	150°	-138.2887	0.8452	—	-0.7595	2.8235
H ₆ Si ₂ O ₇	145°	-138.2884	0.8463	—	-0.7532	2.7749
H ₆ Si ₂ O ₇	140°	-138.2875	0.8449	—	-0.7461	2.7212
H ₆ Si ₂ O ₇	138°	-138.2810	0.8448	—	-0.7462	2.1970
H ₆ Si ₂ O ₇	130°	-138.1449	0.8439	—	-0.7305	1.1772
H ₆ Si ₂ O ₇ *	180°	-138.2870	0.8371	—	-0.7790	2.9998
H ₆ Si ₂ O ₇ *	160°	-138.2882	0.8415	—	-0.7699	2.9099
H ₆ Si ₂ O ₇ *	150°	-138.2828	0.8442	—	-0.7591	2.8258
H ₆ Si ₂ O ₇ *	145°	-138.2892	0.8454	—	-0.7532	2.7791
H ₆ Si ₂ O ₇ *	140°	-138.2895	0.8460	—	-0.7461	2.7211
H ₆ Si ₂ O ₇ *	138°	-138.28(62)	0.8465	—	-0.7435	2.3409
H ₆ Si ₂ O ₇ *	130°	-138.1660	0.8455	—	-0.7317	1.3886

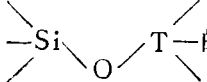
note marked star are staggerd, remainder are eclipsed configuration

表2 三配位桥氧的模型分子的EE(au)、 Q_0^{net} 及 Q_0^a 值Table 2 EE(au), Q_0^{net} and Q_0^a of Three Coordinate Bridging Oxygen Atom

molecule	R(M-C _{br}) Å	∠Si-O-T	EE(au)	Q_0^{net}	Q_0^a
H ₇ AlSiO ₇	0.960	150°	-136.8732	-0.6678	1.1880
H ₇ AlSiO ₇	1.250	150°	-136.8807	-0.6477	0.7252
H ₇ AlSiO ₇	1.300	150°	-136.8672	-0.6462	0.7200
H ₇ AlSiO ₇	1.400	150°	-136.8368	-0.6425	0.4652
NaH ₆ AlSiO ₇	2.000	150°	-134.9224	-0.6853	2.5352
NaH ₆ AlSiO ₇	2.100	150°	-134.9009	-0.6914	2.4034
NaH ₆ AlSiO ₇	2.200	150°	-134.9229	-0.6874	2.4707
NaH ₆ AlSiO ₇	2.300	150°	-135.9542	-0.6837	2.5262
KH ₆ AlSiO ₇	2.330	150°	-132.7555	-0.7047	2.9448
LiH ₆ AlSiO ₇	1.680	150°	-136.2453	-0.6722	2.0939
[CaH ₆ AlSiO ₇] ¹⁺	2.100	150°	-129.2238	-0.7378	2.0446
[MgH ₆ AlSiO ₇] ¹⁺	1.660	150°	-134.7872	-0.7975	1.4756
[BeH ₆ AlSiO ₇] ¹⁺	1.350	150°	-137.2624	-0.6890	1.4669
H ₇ Si ₂ O ₇	0.960	150°	-138.9237	-0.4915	1.9471
NaH ₆ Si ₂ O ₇	2.000	180°	-138.0730	-0.7503	2.9612
H ₈ Si ₃ O ₁₀	0.960	180°	-197.1553	-0.7693	3.1641
[H ₈ AlSi ₂ O ₁₀] ¹⁻	0.960	180°	-195.2625	-0.6700	2.9740
H ₉ AlSi ₂ O ₁₀	0.960	180°	-195.8518	-0.4752	1.8361
[H ₉ Si ₃ O ₁₀] ¹⁺	0.960	180°	-197.7103	-0.7350	1.7168
H ₉ BSi ₂ O ₁₀	0.960	180°	-199.2684	-0.3490	2.1513

桥联键的机制与性质

已经初步查明^(1,8), 硅在成键过程中, *d* 轨道的贡献很小, 故本文仅考虑原子的价轨道。

我们首先需要了解在每个被占分子轨道中, 的三个桥联原子的轨道

重迭情况。现在分别把∠Si-O-T在180°及150°时, 遮蔽式模型分子中桥联原子轨道重迭结果绘于图2中。交错式模型分子的情况与该图大同小异。

对比图1中(a)或(b)的∠Si-O-T两种不同值的轨道重迭关系可见, 它们的主要特征相似。特别是几个最高能级的占领轨道几乎完全相同。这种特点在∠Si-O-T = 180°至135°范围内都如此。这表明同类桥联键受桥角变化的影响较小。

但是, 对比图2中(a)与(b)可见, H₆Si₂O₇与其等电子分子[H₆AlSiO₇]¹⁻的桥联原子轨道重迭是不相同的。前者有复盖三个桥连原子的成键重迭, 而后者则无, 前者两原子间的成键重迭轨道总数也比后者多。在[H₆SiAlO₇]¹⁻中铝氧之间的成键重迭又

比硅-氧成键重叠为少。

表 1 中列出了计算得到的 Mulliken 键级:

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B 2C_{\mu} C_{\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (1)$$

$P_{\text{Si-O}}$ 显著地大于 $P_{\text{Al-O}}$, 这些结果与周知的硅-氧键及铝-氧键性质是一致的。

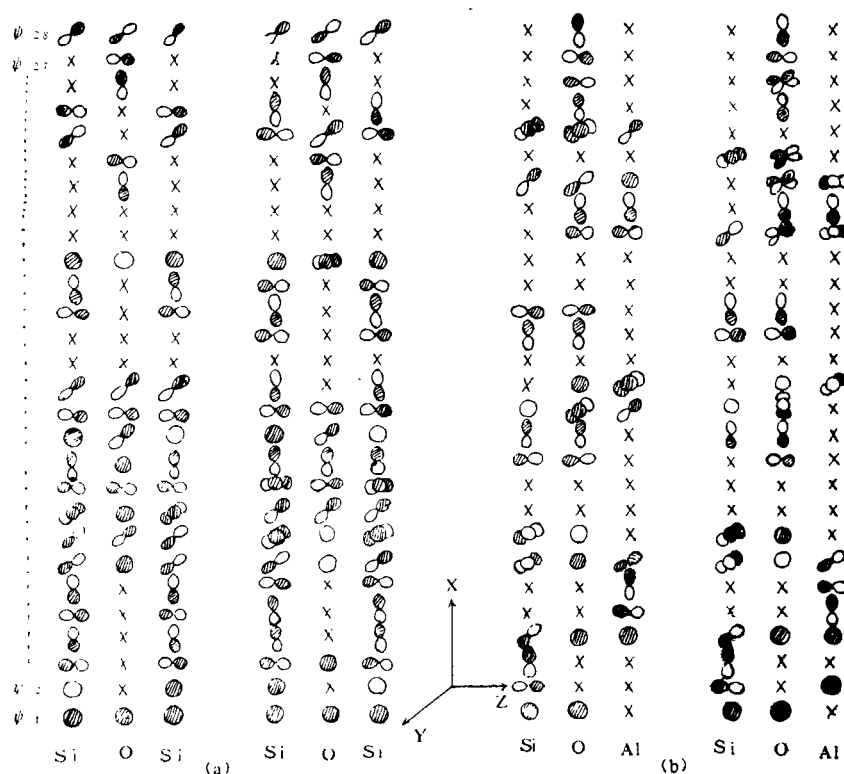


图 2 桥联原子轨道重叠情况

Fig 2 Information of atomic orbitals overlap of bridging linkage atoms where × are zero coefficient of atomic orbitals the shadow are positive part, $\odot$ are sp_n hybrid orbitals, $\otimes$ are the combination of p_y and p_z .

从图 2 中还可以看到, 在 $[\text{H}_6\text{AlSiO}_7]^{1-}$ 的 $\psi_{25} - \psi_{28}$ 四个分子轨道中, 桥氧上出现未与左右原子相重叠的孤 p -轨道, 且有较高的集居数 $q(p)$ 。 $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 中的 O^{br} 上这种轨道分别位于 ψ_{22} 、 ψ_{23} 、 ψ_{26} 、 ψ_{27} 四个分子轨道中。把计算得到 O^{br} 上总的孤- p 电子电荷 Q_o^{a} :

$$Q_o^{\text{a}} = \sum_i q_i(p) = \sum_i^{\text{occ}} 2C_i^2(p) \quad (2)$$

列于表1及表2的最后一列中。(2)式中 $C_i(p)$ 为 O^{br} 的未与其他原子轨道重迭的 p 轨道系数。

计算结果表明,无论在 $[H_6AlSiO_7]^{1-}$ 或 $H_6Si_2O_7$ 中,当 $\angle Si-O-T$ 在 $180^\circ-135^\circ$ 范围变化时, O^{br} 都出现较高的 Q_o^a 。当 $\angle Si-O-T \leq 130^\circ$ 时,则显著降低或消失。如果以更大的模型分子 $[H_8AlSiO_{10}]^{1-}$ 、 $H_8BSi_2O_{10}$ 等作计算,上述特征不变,计算得到上述分子的 Q_o^a 值,列在表2最后几行中。

有趣的是,当引入不同性质的原子作为 O^{br} 的第三配体时, Q_o^a 发生不同的变化。例如H使 Q_o^a 急剧减少,而碱金属原子却仍然使 Q_o^a 变化不大。对比表2中相同 $\angle Si-O-T$ 的 KH_6AlSiO_7 、 H_7AlSiO_7 等的 Q_o^a 就可以看到这一尚未被研究过的现象。

我们认为,二配位的 O^{br} 上出现较高的 Q_o^a 是分子几何构型决定的。现在以遮蔽式的 $H_6Si_2O_7$ 分子为例讨论 O^{br} 上出现较高 Q_o^a 的原因。由几何对称性来看,该分子属于 C_{2v} 群,两端基团与桥氧形成两 σ 键,构成如下复合特征标:

$$\begin{array}{ccccc} C_{2v} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma_v' \\ \Gamma^\sigma & 2 & 0 & 0 & 2 \end{array}$$

按公式:

$$a^{(\mu)} = \frac{1}{g} \sum_R X^{red}(R) X^{(\mu)}(R) \quad (3)$$

约化得 $a^{(A_1)} = a^{(B_2)} = 1$, 而 $a^{(A_2)} = a^{(B_1)} = 0$ 。所以 O^{br} 只以 sp_z 或 sp_y 杂化与两端基团重迭成键,还余下两个 p -轨道未被利用,于是在占领分子轨道中出现非重迭的 p 轨道。由于它以非键状态出现,所以 Q_o^a 较高。

虽然 $[H_6AlSiO_7]^{1-}$ 及交错式模型分子无 C_{2v} 对称性,但就中心原子 O^{br} 形成的两个 σ 键来看,仍然具有 C_{2v} 对称性,所以还应有较高的 Q_o^a 值。

当 $\angle Si-O-T \leq 130^\circ$ 时, Q_o^a 急剧下降或消失的原因,我们认为是此时 O^{br} 受越来越接近两端基团的干扰,它的价轨道更接近于 sp^3 杂化状态。

其次我们来讨论 Q_o^a 随 O^{br} 的第三配原子而变化的关系。计算结果指出,模型分子 O^{br} 的非键 P 能级在 -0.56au 至 -0.34au 之间,与通常的第三配原子常见氧化态的电离势接近。 O^{br} 的非键 p 轨道与配原子的 s 轨道对称性匹配是显然的。根据普遍微扰理论^[10],它们之间可以发生电荷转移。但是,碱金属的 s 轨道能级较高,不能有效地吸引 Q_o^a ,所以使其降低甚微。氢与稀土等离子, s 轨道能级较低,便可以大为降低 Q_o^a 了。这可能是沸石分子筛的碳离子催化活性随其中阳离子性质不同而不同的根本原因。以后将进一步对此进行讨论。

考察模型分子总能量随桥角 $\angle Si-O-T$ 变化关系,得到了图3中的曲线。其中(a)为交错式 $H_6Si_2O_7$, (b)为遮蔽式的 $H_6Si_2O_7$, (c)为遮蔽式 $[H_6AlSiO_7]^{1-}$ 。当 $\angle Si-O-T$ 在 $180^\circ \sim 150^\circ$ 范围变化时,交错式与遮蔽式的总能量 EE 几乎没有什么变化。当 $\angle Si-O-T < 150^\circ$ 时,交错式的能量下降较快,约在 142° 处达到能谷最低点。而遮蔽式能谷最低点在 147° 处,并且比前者的能谷深度浅。

产生这种现象的原因可能是：当 $\angle\text{Si-O-T}$ 较大时，两端 —Si— 与 —T— 因远离而相互作用都很弱，所以不同构型的模型分子的总能量 EE 的差别可以忽略。随着 $\angle\text{Si-O-T}$ 减小到一定程度后，遮蔽式 $\text{H}_8\text{Si}_2\text{O}_7$ 中镜像原子则愈来愈近，它们之间的排斥作用，比交错式的上升得快。两种不同构型的 $[\text{H}_8\text{AlSiO}_7]^{1-}$ ，也有类似的现象。

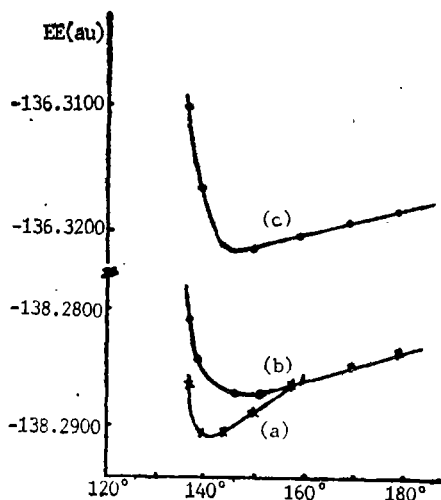


图3 $EE(\text{au})$ 随 $\angle\text{Si-O-T}$ 变化关系

Total energy $EE(\text{au})$ as a function of bridging angles $\angle\text{Si-O-T}$

硅酸盐某些性质与桥键的关系

一、硅酸盐的几何构型

首先假定，在聚硅酸盐中，每个桥角都要处于接近能谷的角度，以利于整个体系处于最低能量的稳定态。

天然硅酸盐矿物，受到亿万年自然条件的选择，其桥角可以作为满足稳定性条件的代表。在近千种硅酸盐矿物中，除少数因为形成条件特殊，其桥角出现小于 140° 和大于 160° 之外，绝大多数都处在 $140^\circ \sim 160^\circ$ 范围之内，这恰是图3中曲线的能谷区。但是，由于能谷区很浅，在 180° 至 138° 范围内，体系最大能差小于6千卡。这意味着 $\angle\text{Si-O-T}$ 在该范围内变化，不致使体系稳定性受到明显的影响，这又可以说明少数硅酸盐矿物中 $\angle\text{Si-O-Si}$ 可以有一个较大的变化范围。

无论如何，当 $\angle\text{Si-O-T}$ 小于 135° 时，体系能量迅速上升，所以更小 $\angle\text{Si-O-T}$ 的硅酸盐是极难得到的。例如自然界三元环的硅灰石（ $\angle\text{Si-O-Si} \approx 130^\circ$ ）是在极高压力下形成的，而人工的三元环硅酸盐，至今尚未得到。

虽然多元环硅酸盐的骨架结构并非严格正多边形，但可以假定为正多边形来近似估算其 $\angle\text{Si-O-T}$ ，其值列在表3中。由这些数值可见，三元环和十六元以上的环，其 $\angle\text{Si-O-T}$ 都位于图3中能量迅速上升区，所以它们的稳定性较低，这与人工合成沸石分子筛的经验规律是一致的。或许这种观点能为合成硅酸盐提供参考判据。

表3 环的元数及其桥角

Table3 Member of Ring and it's Bridging Angles

name	$\angle \text{Si-O-T}$	name	$\angle \text{Si-O-T}$	name	$\angle \text{Si-O-T}$
three membered ring	130.53°	nine membered ring	149.47°	sixteen membered ring	131.97°
four membered ring	160.53°	ten membered ring	145.47°	eighteen membered ring	130.53°
five membered ring	178.53°	eleven membered ring	141.18°	twenty membered ring	127.47°
six membered ring	169.47°	twelve membered ring	139.47°	twenty-two membered ring	125.83°
seven membered ring	166.89°	thirteen membered ring	137.16°	twenty-four membered ring	125.40°
eight membered ring	154.53°	fourteen membered ring	132.32°	twenty-six membered ring	123.34°

二、桥联的氧授受电子性质

由前面计算指出, $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 $[\text{H}_6\text{AlSiO}_7]^{1-}$ 中 O^{b} 有较高的 Q_{O}^{a} , 可以推论硅或铝硅酸盐中, 其二配位的 O^{b} 也都具有较高的 Q_{O}^{a} 。如果再对这类 O^{b} 引入第三配体 (O^{b} 的最大配位数为 4), 则 O^{b} 的 Q^{a} 对该配体具有授予电子的能力。可以预计, 铝硅酸盐比纯硅酸盐的这种授电子能力强, 因为前者的 Q_{O}^{a} 处于前沿及其相继的轨道上, 且能量较高。

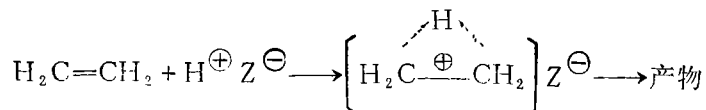
如果 O^{b} 原来已有第三配体, 则有两种可能发生。第一种情况是, 如果以钠、钾等金属作为 O^{b} 的第三配体, 由于不能显著降低 Q_{O}^{a} , O^{b} 对第四配体仍然是电子的授予体。其次, 当以氢或碱土金属作为 O^{b} 的第三配体, Q_{O}^{a} 被降低了, 空出来的孤 p 轨道, 则可作为第四配体的电子接受体了。在一般硅酸盐中, O^{b} 究竟是作为授电子或受电子体, 决定于 O^{b} 的第三配体性质。因此, 采用交换硅酸盐中阳离子的方法, 可以控制它对第四配体的行为。我们认为, 这可能正是同类沸石分子筛, 当进行不同的阳离子交换后, 表现出不同催化活性的主要原因。

三、沸石分子筛催化机制的探讨

沸石分子筛在石油化工中得到广泛的应用, 主要是它对 C^+ 型反应有较高的催化活性。目前比较普遍的观点认为, 这种活性中心来源于沸石表面酸性。实验显示, Bronsted 质子酸具有 C^+ 的最高催化活性, 其次是 Lewis 非质子酸的希土和碱土金属离子。

然而有不少实验事实^[11]是酸性中心的论点所不能解释的。例如 AgX 沸石有较高的质子酸浓度, 但它对 C^+ 催化活性甚微。又如同类沸石硅铝比愈高, C^+ 催化活性也有表现出愈高的现象等等, 都是与酸性活性中心的论点相抵触的^[11]。

我们认为, 形成 C^+ 过渡态的必要条件是碳-碳键电荷向催化活性中心转移。例如乙烯在氢型沸石分子筛中的加氢反应, 其结果可以示为:



然而与以往关于沸石分子筛酸性活化中心观点不同的是, 碳-碳键电子不是向酸性中心转移, 而是转移至被 H^+ 等大大降低了 Q_o^a 的 O^{b*} 的空 p 轨道上, 使反应物具有 C^+ 型的过渡态。

相反, 如果乙烯在钠型沸石上, 则由于钠不能显著降低 O^{b*} 的 Q_o^a , O^{b*} 不能作为碳-碳键电荷的接受者, 故此类沸石无明显的 C^+ 催化活性。

由此可见, 沸石分子筛在转移碳-碳键电荷过程中, 桥氧犹如一把锁, 阳离子好象锁匙。只有当锁与匙原子匹配时, C^+ 催化反应才能有效的发生。

因此我们建议在沸石分子筛的 C^+ 催化反应中, 采用锁与匙匹配原子对反应机制, 其电荷转移历程如下图所示:

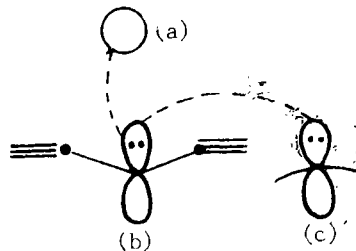


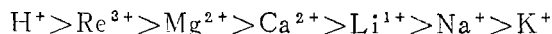
图4 烃类在沸石分子筛中电荷转移图示

Fig. 4 Electronic transport of hydrocarbon
(a) cation (b) zeolite (c) hydrocarbon

沸石分子筛中阳离子转移 Q_o^a 的能力, 必将与这些离子吸引电子成为中性原子的倾向一致, 所以金属原子的价态电离势的权重值 $I(W)$:

$$I(W) = \frac{1}{W} \sum_i I_v(i) \quad (4)$$

能够作为它们的 C^+ 催化活性次序的粗略估计。其中 $I_v(i)$ 是第 i 级价态电离势, W 为权重值。由此式估算常见离子的 C^+ 催化活性次序是:



这与酸性活化中心的观点和实验事实是一致的, 也与表2中计算这些原子降低 Q_o^a 的次序基本符合。

表2列出一些匙原子转移 Q_o^a 的能力随匙原子与 O^{b*} 之间距离而变化, 这就可以解释沸石分子筛中阳离子的不同位置, 能够产生 C^+ 的不同催化活性的复杂现象。

AgX 沸石虽有较高的质子酸, 但因为 H^+ 是 O^{b*} 的 Q_o^a 转移者, Ag^+ 则为 O^{b*} 的 Q_o^a 授予者, 二者可以相互抵消。更有趣的是, 我们用普遍微扰理论计算指出, AgX 只具有相等于 NaX 沸石的 C^+ 催化活性, 可见锁匙匹配原子对催化活性中心的论点, 能够较好地解释酸性活化中心的论点所不能解释的事实。有关这方面的问题, 我们将另文报道。

能够使 O^{b*} 的 Q_o^a 降低的并不限于氢或多价阳离子, 有的分子也是可能的, 例如在 $[\text{H}_6\text{AlSiO}_7]^{1-}$ 的 O^{b*} 近旁置一水分子, 能使 O^{b*} 的 $Q_o^a = 2.8962e$ 降低到1.8978, 所以微量水(大量水将使吸附位置急剧减少)也具有一定 C^+ 的催化活性。这便可以解释硅铝比高的沸石, 虽然阳离子密度大为降低, 仍具有显著的碳正离子的催化活性。

表4 若干体系中的 Q_o^{net} 、 Q_o^n 及 $P(cc)$ 值Table 4 Net Charge Q_o^{net} , Nonbonding Charge Q_o^n of Bridging Oxygen and Bond Order $P(cc)$ of Hydrocarbons in Systems

molecule system	$\angle Si-O-T$	EE (au)	$P(cc)$	Q_o^{net}	Q_o^n
$H_2C=CH_2$	—	- 17.0582	2.0752	—	—
$[H_6AlSiO_7]^{1-} + H_2O$	150°	- 154.9318	—	- 0.5361	1.8978
$H_7AlSiO_7 + CH_2 \cdot CH_2$	150°	- 151.5912	0.9428	- 0.9223	0.4269
$NaH_6AlSiO_7 + CH_2 \cdot CH_2$	150°	- 149.7077	0.9286	- 0.5847	2.2400

作为进一步了解沸石分子筛对吸附质 π 电荷转移情况, 我们还分别计算了以氢或钠为 O^{b*} 的第三配体时, 模型分子与 $CH_2 \cdot CH_2$ 的吸附体系。有关量值列在表4中。由其中数据可见, 虽然两种体系均能削弱 $P(cc)$, 但以钠为 O^{b*} 第三配体时, 体系中的 Q_o^n 仍较高, 不能把 π 电荷通过 O^{b*} 弥散于分子体系, 形成 C^+ 过渡态。以氢为 O^{b*} 第三配体则不仅削弱了 $P(cc)$, 同时 O^{b*} 上的 Q_o^n 仅有很低的值, 能使 π 电荷弥散, 有效地使 C^+ 过渡态形成。

沸石分子筛中锁与匙原子对匹配催化活性机制, 具有比较丰富而灵活说明沸石催化现象的能力。

我们认为, 沸石可以看作是一种广义的杂多酸, 希望上述观点将有助于探讨杂多酸的催化行为。

致谢 金松寿、董开辉二位教授对本文提出过宝贵意见, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Gibbs, G.V., *Amer. Miner.*, **67**, 421(1982).
- [2] 高孝恢, 化学学报, **43**, 1001(1985).
- [3] 庞文琴, 裘式纶, 化学学报, **43**, 739(1985).
- [4] 高孝恢, 邹祖柴 扬频, 矿物学报, **4**, 267(1982).
- [5] 高孝恢, 扬频, 邹祖柴, 分子科学与化学研究, **4**, 87(1984).
- [6] Rened, M., Tae-Kyu, Ha, *Phys. Chem. Miner*, **6**, 37(1980).
- [7] Sauer, J., Habza, P., Zahradnik, R., *J. Phys. Chem.*, **84**, 3318(1980).
- [8] Geisinger, K.L., et al., *Phys. Chem. Miner*, **11**, 266(1985).
- [9] Gilbert, T.L., et al., *Phys. Rew.*, **B8**, 599(1973).
- [10] Klopman, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 223(1968).
- [11] 大连化学物理研究所分子筛组编著, 沸石分子筛, 科学出版社, 298—313页(1987).

STUDY ON MECHANISM OF BRIDGING BOND AND ITS PROPERTIES IN SILICATES BY CNDO/2 METHOD

Gao Xiaohui

(*Central-south Technology University, Changsha*)

The model molecules $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—Si—} \\ \diagdown \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{—T—} \\ \diagdown \end{array}$ (T=Si, Al, B) of silicates have

been calculated by CNDO/2 and the mechanism of bridging bond was analysed. The common properties of silicates were explained by the overlap degree of atomic orbitals and bond order in bridging linkage atoms. The range and probability of bridging angles ($\angle\text{Si—O—T}$) in the silicate minerals and zeolite sieves were illustrated by the total energy EE as a functional of the bridging angles.

Higher population of nonbonding p orbitals of bridging oxygen has been found in calculation, it changes with third coordination atom of bridging oxygen and their distance $R(\text{M—O}^{\text{br}})$. Therefore, the bridging oxygen has double characters as a acceptor and donor for electrons. The mechanism of catalytical activity for carbonium in zeolite sieves were discussed. We proposed a new point of view that is the center of catalytical activity for atom pair with lock and key matched.

Keywords silicate bridging bond and catalysis quantum chemistry