

PdCOM⁺(M = Li, Na, K)体系中 M⁺ 的助催化性能的成键能研究

王长生 孙仁安* 杨 峰 于迎春

(辽宁师范大学化学系, 大连 116022)

杨忠志

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

本文采用成键能判据^[1]探讨了模型化合物 PdCOM⁺分子轨道成键性质和原子间化学键强度, 进而说明 M⁺的助催化性能, 得到与文献[2]和实验[3]相符的结论.

关键词: 成键能 助催化剂

一. 成键能判据

1. 分子轨道成键能判据 E_b(i)

前文中我们定义^[1]

$$E_b(i) = -2 \sum_{A>B} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} C_{A\mu} C_{B\nu} \langle \Phi_{A\mu} | h^F | \Phi_{B\nu} \rangle \quad (1)$$

为分子轨道成键能, 用来判断分子轨道 Ψ_i 的成键性质. 式中 $\Phi_{A\mu}$ 为属于 A 原子的第 μ 个原子轨道, $C_{A\mu}$ 为其在分子轨道 Ψ_i 中的展开系数, h^F 是 Fock 算子. 当

$E_b(i) > 0$ Ψ_i 为成键分子轨道

$E_b(i) = 0$ Ψ_i 为非键分子轨道

$E_b(i) < 0$ Ψ_i 为反键分子轨道

且 $E_b(i)$ 的绝对值越大, 分子轨道 Ψ_i 的成键或反键性越强.

2. 原子间化学键强度的成键判据

同样, 我们定义

$$E_b(AB) = -2 \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} N_e(i) C_{A\mu} C_{B\nu} \langle \Phi_{A\mu} | h^F | \Phi_{B\nu} \rangle \quad (2)$$

为原子 A、B 间的成键能, 用来判断分子中 A、B 原子间的化学键强度. $E_b(AB)$ 值越大, 表示原子 A、B 间的化学键越强. 式中 $N_e(i)$ 为分子轨道 Ψ_i 上的电子占有数. (1)、(2) 两式统称为成键能判据.

二. 计算模型和方法

本文于1993年7月21日收到.

国家自然科学基金资助项目.

* 联系人.

计算中对 PdCO 采用线性构型；对 PdCOM⁺采用图 1 所示的三种构型及原子间距，其中 Z 取值为 0, 0.2, 0.3, 0.5 Å (对 Na⁺)；0, 0.3 Å (对 Li⁺和 K⁺)。计算中使用加有成键能计算的电荷自洽迭代 EHMO 方法，其中 Pd 的原子参数列于表 1，其他取自文献[4, 5]。

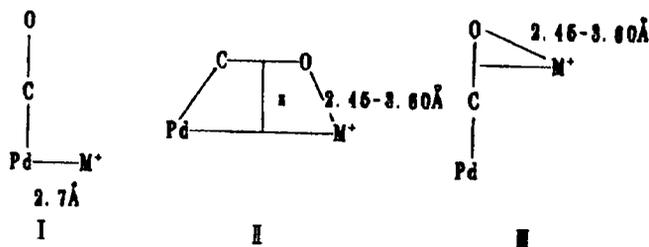


图 1 模型化合物的构型

Fig.1 Geometry structures of the model compound PdCOM⁺

表 1 Pd 原子参数

Table 1 Atomic Parameters for Pd

	ζ_s	H_{ss}	ζ_p	H_{pp}	$\zeta d1 / d2$	H_{dd}	Cl / C2
Pd	2.135	-8.00	2.10	-4.50	4.3 / 1.95	-12.50	0.58 / 0.568

三. 计算结果和讨论

1. 计算结果

首先优化 CO 和 PdCO 的构型。得到，平衡时 CO 中 $R_{C-O} = 0.9 \text{ \AA}$ ；PdCO 中 $R_{C-O} = 0.85 \text{ \AA}$ ， $R_{Pd-C} = 1.2 \text{ \AA}$ (优化时如果同时考虑核排斥作用，这些数值将更趋于合理^[6])。从 CO 键长变化来看，Pd 的参与未能使 CO 活化。与文献[7]相符。

然后以 PdCO 的最佳构型为起点，对 PdCOM⁺进行优化。对于构型 I 的 PdCONa⁺体系，当选取 $R_{Pd-Na^+} = 2.7 \text{ \AA}$ 不变时，增大 R_{C-O} 或减小 R_{Pd-C} ，均使体系的能量升高，其他 R_{Pd-Na^+} 值，也是如此。这说明，Na⁺通过构型 I 与金属 Pd 键连参与体系，不能使 CO 活化，亦即 Na⁺不能以这种方式起助催化作用。

对于构型 II 的 PdCONa⁺体系，分别取 $Z = 0, 0.2, 0.3$ 和 0.5 \AA 几种情况进行了构型优化，并对稳定构型进行了成键能计算。几种稳定构型的计算结果列于表 2； $Z = 0, 0.3 \text{ \AA}$ 时的原子间成键能计算结果示于图 2，分子轨道成键能列于表 4。这些结果表明：(1) 在保持 R_{O-Na^+} 不变的条件下， R_{C-O} 伸长和 R_{Pd-C} 减小，均使体系能量发生变化，出现极小点，趋于更稳定的状态。(2) 保持 R_{C-O} 、 R_{Pd-C} 不变，减小 R_{Na^+-O} ，体系能量下降，增加之则体系能量上升。

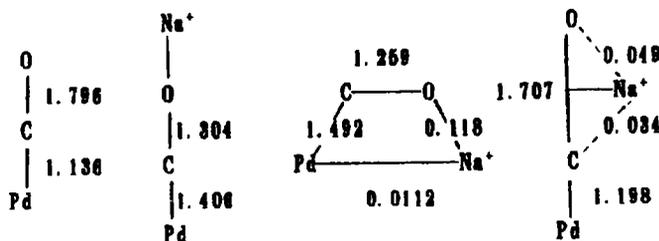


图 2 PdCO 及 PdCONa⁺体系的原子间成键能分布

Fig.2 Bonding energies between two atoms in PdCO and PdCONa⁺

对构型Ⅲ的 PdCONa⁺体系也做了类似的计算。与构型Ⅱ有相似的结论，但从后面的成键能分析可以看出，Na⁺通过构型Ⅱ比构型Ⅲ有更好的助催化性能。

因此，对 PdCOLi⁺和 PdCOK⁺体系只选定构型Ⅱ讨论，对 Z=0Å (R_{O-M'}=3.25Å)和 Z=0.3Å (R_{O-M'}=3.6Å) 两种情况进行了与 PdCONa⁺体系构型Ⅱ相似的计算，结果列于表 3，原子间成键能计算结果示于图 3，分子轨道成键能列于表 4。

表 2 PdCO, PdCONa⁺(构型Ⅱ)的稳定态的几何和能量

Table 2 Geometry Structures and Energy of Stable States for PdCO, PdCONa⁺(model Ⅱ)

	PdCO	PdCONa ⁺				
		Z=0Å	Z=0.2Å	Z=0.3Å	Z=0.5Å	
R _{O-Na'} Å		3.25	3.45	3.60	3.60	3.60
R _{Pd-C} Å	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	1.2
R _{C-O} Å	0.85	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
ΣEi(au)	-12.0700	-12.8035	-12.7536	-12.7139	-12.7858	-12.6864

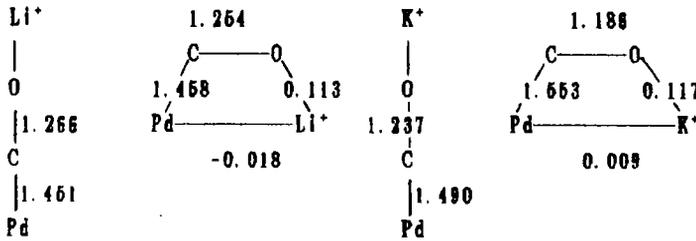


图 3 PdCOLi⁺及 PdCOK⁺体系的原子间成键能分布

Fig.3 Bonding energies between two atoms in PdCOLi⁺and PdCOK⁺

表 3 PdCOLi⁺, PdCOK⁺构型Ⅱ稳定态的几何和能量

Table 3 Geometry Structures and Energies of Stable States for PdCOLi⁺, PdCOK⁺(model Ⅱ)

	PdCOLi ⁺		PdCOK ⁺	
	Z=0Å	Z=0.3Å	Z=0Å	Z=0.3Å
R _{O-M'} Å	3.25	3.6	3.25	3.6
R _{Pd-C} Å	1.10	1.00	1.20	1.00
R _{C-O} Å	1.35	1.20	1.35	1.30
ΣEi(au)	-12.5812	-12.4765	-12.5718	-12.5965

2. 成键能分析

由表 4 可见，(1)依分子轨道成键能的大小，可将 PdCO 中的 10 个占据分子轨道分为三组：1-4 号有较大成键能值，为 4 个强成键分子轨道。其分子轨道成分示意于图 4；5-6 号分子轨道成键能为零，是二个非键分子轨道；7-10 号分子轨道成键能值很小且负，为弱反键分子轨道。我们将这十个分子轨道统称为前线占据分子轨道组。强成键或强反键分子轨道上的电子占据情况对体系的稳定性有较大的影响，而非键轨道和弱键轨道上有无电子占据对体系的稳定性影响不大。由此，1-4 号分子轨道对体系的稳定性起主要作用。(2) Na⁺的参与，使前线占据分子轨道组的成键强度和成键性质发生了变化：(i)Na⁺使 2-4 号的 σ_{PdC}, π_{PdC} 强成键分子轨道的成键强度更强，而使 1 号 σ_{CO} 强成键分子轨道的成键强度减弱；(ii)Na⁺使前线占据分子轨道组的成键性质发生了改变，原来的 4 个反键轨道变为 2 个成键 2 个反键轨道，虽然弱键分子轨道上的电子占据情况对体系的稳定性影响不大，但减少反键轨道上的电子占

表4 PdCO, PdCOLi⁺, PdCONa⁺和 PdCOK⁺体系占据分子轨道成键能

Table 4 Bonding Energies of the Occupied Molecular Orbitals for PdCO, PdCOLi⁺, PdCONa⁺ and PdCOK⁺

MO	E _{ij}	PdCO	PdCOLi ⁺	PdCONa ⁺	PdCOK ⁺
			Π (Z = 0.3 Å)	Π (Z = 0.3 Å)	Π (Z = 0.3 Å)
1		0.621	0.463	0.472	0.466
2		0.240	0.245	0.472	0.250
3		0.244	0.270	0.277	0.273
4		0.244	0.259	0.266	0.262
5		0.000	0.000	0.000	0.000
6		0.000	0.000	0.000	0.000
7		-0.004	0.023	0.036	0.030
8		-0.003	0.017	0.024	0.024
9		-0.003	-0.012	-0.011	-0.012
10		-0.015	-0.020	-0.018	-0.019

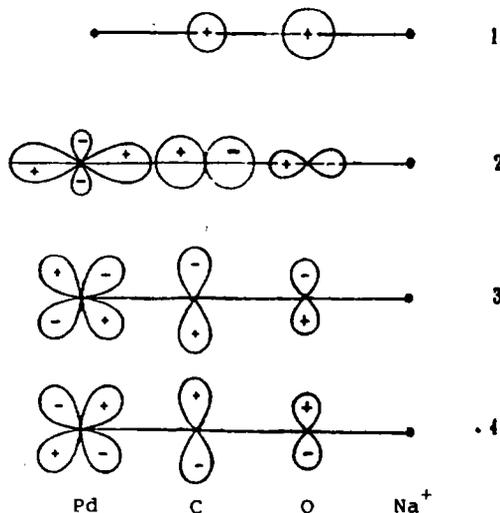


图4 PdCO 和 PdCONa⁺体系中
4个强成键分子轨道成分示意图

Fig.4 Bonding molecular orbital components
in PdCO and PdCONa⁺

据及增加成键轨道上的电子占据, 将有利于体系的稳定。由分子轨道成分分析表明, 5, 6号分子轨道为属于 Pd 的非键轨道, 7号分子轨道可近似看作 σ_{Pd-C} 反键轨道, 8, 9号可近似看作 π_{Pd-C} 反键轨道, 10号为 σ_{C-O} 反键轨道。而所有前线占据分子轨道组中, Na⁺的成分几乎为零。

由表4分子轨道成键能的计算结果还可以看出, 由于 Na⁺的参与, 由 PdCO 到 PdCONa⁺, 与 CO 有关的分子轨道的成键性均被削弱了, 而与 PdC 有关的分子轨道的成键性均被增强了。这说明 Na⁺改变了前线占据分子轨道组的成键强度和成键性质, 这是 Na⁺具有助催化作用的关键。

由图2所示原子间成键能的计算结果, 对比 PdCO 与 PdCONa⁺体系中 C 和 O 原子间的成键能, 当构型 II 中 Z = 0.3 Å 时, C, O 原子间的成键能由 PdCO 中的 1.796 减小为 PdCONa⁺中的 1.259; 而构型 III 仅减小为 1.707。这表明 Na⁺通过构型 II 比构型 III 更有效地削弱了 C-O 键的强度, 使 CO 活化。同时由图2看出, Na⁺与 Pd, C, O 各原子间的成键能很小, 无明显的化学键生成。由此, 从成键能角度得出, Na⁺的助催化性能是通过构型 II 由电荷

作用实现的。与文献^[2]和实验^[3]的结论完全相符。

由表 4 和图 3 对 PdCOLi⁺和 PdCOK⁺构型 II 的分子轨道成键能和原子间成键能的计算结果, 对 Li⁺和 K⁺可以得出与 Na⁺完全相同的结论。比较三者原子间成键能的计算结果, 还可以看到, Na⁺, Li⁺参与的体系中 C-O 间的强度几乎被削弱到相同程度, 而 K⁺参与的体系中 C-O 间的强度被极大地削弱了。这说明 K⁺, Na⁺, Li⁺三者中, K⁺具有更好的助催化性能。

四. 结论

从分子轨道成键能和原子间成键能变化的角度看, 可得出如下结论:

1. K⁺, Na⁺, Li⁺由构型 II, 通过电荷起助催化作用;
2. 改变催化体系中前线占据分子轨道组的成键强度和成键性质是 K⁺, Na⁺, Li⁺具有助催化性能的根源。

参 考 文 献

- [1] 孙仁安、王长生、牛淑云、杨忠志, 化学学报, 50, 539(1992).
- [2] Bonacic-Koutecky, V. et al, *Journal of Catalysis*, 111, 409(1988).
- [3] Uram, K. J. et al, *Surf. Sci.*, 177, 253(1986).
- [4] Robert, Munita, Jorge, R. Letelier, *Theor. Chim. Acta. (Berl)*, 58, 167-171(1981).
- [5] Hoffmann, R., ICON Version 8.
- [6] Xu Yinsheng, Hong Xiaole, *Journal of Molecular Catalysis*, 33, 179-188(1985).
- [7] Snel, R., *Catal. Rev.-Eng.*, 29(4), 361(1987).

A THEORITICAL STUDY OF PdCOM⁺ COMPLEXES AS A SIMPLE MODEL OF A PROMOTED CATALYST WITH THE BONDING ENERGY CRITERION

Wang Changsheng Sun Renan Yang Zheng Yu Yingchun

(Department of Chemistry, Liaoning Normal University, Dalian 116022)

Yang Zhongzhi

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

With bonding energy criterion and EHMO method, a theoretical study of promoted catalyst M⁺(M = Li, Na, K) in PdCOM⁺ complexes has been carried out. The bonding energy $E_b(i)$ of MO and $E_b(AB)$ between atoms have been obtained From $E_b(i)$ and $E_b(AB)$, the effect of promoted catalyst M⁺(M = Li, Na, K) in PdCOM⁺ complexes has been explained and the catalytic activity order of Li⁺, Na⁺, K⁺ in PdCOM⁺ has been predicted.

Keywords: bonding energy promoted catalyst