

PdCO(OH)⁻ 体系中 OH⁻ 助催化性能的成键能研究

王长生 孙仁安* 赵东霞 高 兵 苗 良⁺

(辽宁师范大学化学系, 计算机系⁺, 大连 116029)

杨忠志**

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

本文使用相对论赝势从头计算方法和成键能判据^[1]研究了模型化合物 PdCO(OH)⁻ 的电子结构, 讨论了 OH⁻ 的助催化作用。得出 OH⁻ 对 PdCO 的助催化作用既可以通过其与金属 Pd 形成化学键(通过金属)来实现, 也可以通过空间电荷静电作用(通过空间)来实现。由分子轨道成键能分析指出 CO 分子的强成键占据分子轨道 3σ 和 1π 的削弱是活化 CO 的关键。

关键词: 相对论赝势从头计算 助催化剂 成键能判据

碱作为助催化剂被广泛地用于催化反应过程, 但对其作用机理尚了解较少, 现今大多数催化剂的制备都是经验性的^[2,3]。探讨助催化剂的作用机理已为人们所关注^[3-5]。本工作的主要目的是探讨碱助催化剂作用的内在原因。

前文^[4]中我们讨论了 Li⁺、Na⁺ 和 K⁺ 的助催化作用, 在此研究工作的基础上, 本文使用相对论赝势从头计算方法和成键能判据, 对模型化合物 PdCO(OH)⁻ 进行研究, 讨论 OH⁻ 的助催化作用。

一. 计算方法和模型

利用相对论赝势从头计算方法和成键能判据, 文中对 PdCO(OH)⁻ 体系中 OH⁻ 的助催化作用进行了研究。其中对 Pd 采用 Hay 基组及赝势^[6], 对 C、O 采用 STO-3G 价基组和 Barthelet 赝势^[7], 对 H 采用 STO-3G 基组, 对 PdCO 进行全优化。计算程序为 PS-HONDO, 并在此基础上我们引入了自编的计算成键能的子程序。与前文^[4]对 PdCONa⁺ 的讨论类似, 本文对模型化合物 PdCO 采用线性构型; PdCO(OH)⁻ 采用如图 1 所示的三种构型。全部计算在

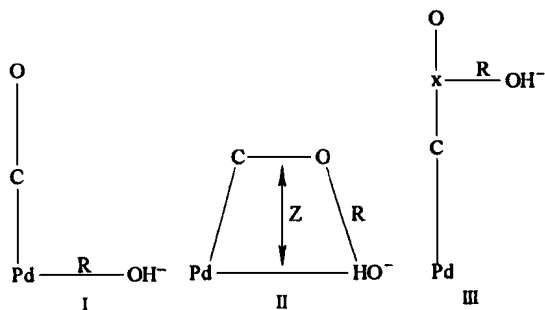


图1 模型化合物构型

Fig. 1 Geometry structures of the model compound PdCO(OH)⁻

* 收稿日期: 1995-07-11。

国家自然科学基金和省教委资助项目。

* 通讯联系人。

** 现已调入辽宁师范大学化学系工作。

第一作者: 王长生, 男, 32 岁, 讲师; 研究方向: 催化量子化学。

太极 2230 计算机上完成。

二. 计算结果及讨论

1. 原子间成键能的计算结果

使用所选基组, 优化 CO 和 PdCO, 得到平衡时 CO 和 PdCO 的稳定几何构型并计算了该构型下的原子间成键能 $E_b(AB)$ (见表 1) 和分子轨道成键能 $E_b(i)$ (见表 4)。由表 1 发现, PdCO 中 C 和 O 之间的成键能几乎等于 CO 分子中 C 和 O 之间的成键能。这表明 PdCO 中 C、O 间的化学键强度与 CO 分子中 C、O 间的化学键强度几乎相等, 说明金属 Pd 的引入并未使 CO 的化学键得以削弱。与实验结果相符^[2]。表 4 中 CO 分子轨道成键能的计算结果与 CO 的 PES 谱^[8] 相符很好, 这说明我们所选用的基组是合理的。

对 PdCO(OH)⁻ 体系, 首先优化 OH⁻ 离子, 得到 R(O-H) = 10 nm, 然后保持 OH⁻ 离子中 O 和 H 距离为 10 nm 不变, 取 OH⁻ 与 PdCO 的距离 R 分别为 26 nm、30 nm 和 34 nm, 对图 1 所示的 PdCO(OH)⁻ 的三种构型进行优化(在构型 中, 分别取 Z 等于 2 nm、3 nm 和 5 nm, 并分别用 A、B 和 C 表示), 得出稳定的几何构型和能量(见表 2), 并计算在该稳定构型下的原子间成键能(见表 3)和分子轨道成键能(见表 4)。

表 1 CO 和 PdCO 稳定态几何构型(nm)和原子间成键能

		CO	PdCO	
			C-O	Pd-C
	$R(a-b)$	11. 28 nm	11. 4 nm	19. 0 nm
	$E_b(a-b)$	2. 110	2. 134	0. 641

表2 PdCO(OH)⁻ 体系稳定几何构型(nm) 和能量(au.)

		A			B		C	
$R= 26$	$R(C-O)$	1. 146	1. 142	1. 142	1. 144	1. 141	1. 141	1. 141
	$R(Pd-C)$	1. 88	1. 88	1. 87	1. 87	1. 87	1. 87	1. 87
	E_{tot}	- 66. 5099	- 66. 3903	- 66. 3908	- 66. 3915	- 66. 4496	- 66. 4496	- 66. 4496
$R= 30$	$R(C-O)$	1. 145	1. 141	1. 142	1. 143	1. 141	1. 141	1. 141
	$R(Pd-C)$	1. 87	1. 88	1. 88	1. 87	1. 87	1. 87	1. 87
	E_{tot}	- 66. 4792	- 66. 3904	- 66. 3908	- 66. 3915	- 66. 4367	- 66. 4367	- 66. 4367
$R= 34$	$R(C-O)$	1. 144	1. 142	1. 142	1. 143	1. 141	1. 141	1. 141
	$R(Pd-C)$	1. 87	1. 88	1. 87	1. 88	1. 87	1. 87	1. 87
	E_{tot}	- 66. 4537	- 66. 3905	- 66. 3908	- 66. 3914	- 66. 4255	- 66. 4255	- 66. 4255

表3 PdCO(OH)⁻ 体系稳定几何构型的原子间成键能 $E_b(AB)$

		A			B		C	
$R= 26\text{ nm}$	$E_b(C-O)$	1. 834	1. 942	1. 937	1. 926	1. 873	1. 873	1. 873
	$E_b(Pd-C)_{Pd-}$	0. 542	0. 594	0. 600	0. 607	0. 529	0. 529	0. 529
	$E_b(C-O)_{OH-}$	0. 365	0. 038	0. 038	0. 040	0. 167	0. 167	0. 167
$R= 26\text{ nm}$	$E_b(C-O)_{OH-}$	1. 861	1. 955	1. 948	1. 929	1. 894	1. 894	1. 894
	$E_b(Pd-C)_{Pd-}$	0. 562	0. 597	0. 594	0. 608	0. 543	0. 543	0. 543
	$E_b(C-O)_{OH-}$	0. 289	0. 033	0. 035	0. 037	0. 151	0. 151	0. 151
$R= 34\text{ nm}$	$E_b(C-O)_{OH-}$	1. 887	1. 959	1. 952	1. 940	1. 905	1. 905	1. 905
	$E_b(Pd-C)$	0. 574	0. 600	0. 606	0. 603	0. 557	0. 557	0. 557
	$E_b(Pd-OH^-)$	0. 222	0. 033	0. 033	0. 034	0. 129	0. 129	0. 129

由表3可以看出,在 $\text{PdCO}(\text{OH})^-$ 中 C 和 O 之间的 $E_b(\text{CO})$ 值较表1 PdCO 中相应的 $E_b(\text{CO})$ 值大大减少。这说明 OH^- 的引入可使 C-O 键大大减弱,并且 OH^- 的助催化作用可通过图1三种构型中的任何一个实现;而由 $E_b(\text{Pd-OH}^-)$ 的计算结果还可以看出,构型 和 中 Pd 与 OH^- 间有较大的成键能(为 Pd-C 间成键能的 $1/2-1/4$),这说明在构型 和 中 Pd 与 OH^- 之间有较弱的化学键存在,而构型 中 Pd 与 OH^- 间的成键能很小(为 Pd-C 间成键能的 $1/5-1/20$),可判定 Pd 和 OH^- 间无化学键存在。这表明 OH^- 的助催化作用既可以如构型 和 通过化学键(即通过金属)来实现,也可以如构型 通过空间电荷静电作用(通过空间)来实现。同时由表3还可以看出,通过构型 和 较构型 更大地削弱 C-O 键,说明 OH^- 通过与 Pd 形成化学键可更有效地使 CO 活化。且由表3中原子间成键能 $E_b(\text{CO})$ 值,以构型 的为最小,可以推断, OH^- 对 PdCO 的助催化作用最佳的构型是 。并在构型 中, OH^- 与 PdCO 的距离 R 越小, C 和 O 间的化学键强度 $E_b(\text{CO})$ 越小,而 Pd 与 OH^- 间的化学键强度 $E_b(\text{Pd-OH}^-)$ 却越大。这说明 OH^- 与 PdCO 间的距离 R 减小,由于 OH^- 与 Pd 之间形成的化学键增强,则 OH^- 对 PdCO 的助催化作用增大。对其他构型也可得到相同结论。

2. 分子轨道成键性质分析

下面以 $R=30\text{ nm}$ 的构型 (表示 OH^- 的助催化作用通过金属来实现)和构型 B (表示 OH^- 的助催化作用通过空间实现)为例进行分析(其他构型也可得到相同的结论)。表4中列出了相应体系的占据分子轨道成键能 $E_b(i)$ 的计算结果及强成键分子轨道成份。CO 分子的 $\text{PES}^{[8]}$ 谱和本文的 $E_b(i)$ 计算结果都表明,CO 的占据分子轨道 4σ 和最高占据分子轨道(HOMO) 5σ 均为弱键分子轨道,而占据分子轨道 3σ 和次最高占据分子轨道 1π 为强成键分子轨道,因此 3σ 和 1π 轨道对 CO 的键强度起主要作用。

表4 分子轨道成键能 $E_b(i)$ 的计算结果(OH^- 与 PdCO 的距离为30 nm)

Table 4 MO Bonding Energies				
MO	CO	PdCO	$\text{PdCO}(\text{OH})^-$ ()	$\text{PdCO}(\text{OH})^-$ (B)
1	0.608(3σCO)	0.627(3σCO)	0.561(3σCO)	0.578(3σCO)
2	- 0.053(4σCO)	- 0.027(4σCO)	0.314(σOH)	0.287(σOH)
3	0.290(1πCO)	0.311(1πCO)	- 0.027(4σCO)	- 0.021(4σCO)
4	0.290(1πCO)	0.311(1πCO)	0.276(1πCO)	0.282(1πCO)
5	- 0.078(5σCO)	0.182(5σPdCO)	0.272(1πCO)	0.289(1πCO)
6		0.006	0.160(5σPdCO)	0.162(5σ PdCO)
7		0.006	0.006	0.004
8		0.000	0.007	0.004
9		0.000	0.028	0.000
10		- 0.050	0.000	0.000
11			0.028	- 0.042
12			- 0.073	- 0.029
13			0.015	0.000
14			0.019	0.008

从表4还可以看出: (1) PdCO 体系中占据分子轨道依分子轨道成键能的大小可分为两组, 1、3、4和5号分子轨道有较大成键 $E_b(i)$ 值(均大于0.1), 是强成键分子轨道; 而其余分子轨道成键能值较小或为零, 是弱键或非键分子轨道。强成键或强反键分子轨道上

电子的占据对体系的稳定性有较大的影响,而非键和弱键分子轨道上有无电子占据对体系的稳定性影响较小。因此1、3、4和5号分子轨道对体系的稳定性起主要作用。分子轨道组成成份分析表明,1号分子轨道是 $3\sigma_{\text{CO}}$ (即1号分子轨道主要含有CO的 3σ 成份,下同),3号和4号是 $1\pi_{\text{CO}}$,5号是 $5\sigma_{\text{PdCO}}$ 。(2)对比PdCO和PdCO(OH)⁻(A)可以发现,OH⁻的参与使PdCO中4个强成键分子轨道 $3\sigma_{\text{CO}}$, $1\pi_{\text{CO}}$ 和 $5\sigma_{\text{PdCO}}$ 的成键性能均变弱(例如 $3\sigma_{\text{CO}}$ 的 $E_b(i)$ 由PdCO中的0.627变为PdCO(OH)⁻(A)中的0.561),即OH⁻的参与使与CO有关的强成键分子轨道 $3\sigma_{\text{CO}}$ 和 $1\pi_{\text{CO}}$ 的成键性被削弱了,故OH⁻通过如构型A方式的参与改变了CO强成键分子轨道 3σ 和 1π 的成键强度是构型A中OH⁻具有助催化作用的关键。

(3)对比PdCO和PdCO(OH)⁻(B)体系分子轨道成键能 $E_b(i)$ 的计算结果可得出与(2)同样的结论。所以无论通过成键,还是通过静电作用实现OH⁻的助催化作用,其根本原因都是通过削弱CO强成键分子轨道 3σ 和 1π 的成键性而实现的。

我们曾讨论了Na⁺的助催化作用^[4],得出Na⁺的助催化作用是通过电荷实现的,并且其最佳构型是C(图1Na⁺取代OH⁻的位置),Na⁺不能通过构型A实现其助催化作用;这里我们得出OH⁻可通过构型A、B和C中任何一个实现其助催化作用,但最佳构型是C。因此可以预言:碱中的阳阴离子对PdCO均有助催化作用,且可以协同进行,其可能的最佳构型为图2所示。

三. 结论

1. OH⁻的助催化作用可通过与金属Pd成键实现,也可以通过电荷的静电作用实现。对前者,OH⁻与Pd的距离越近,形成的化学键越强,OH⁻的助催化作用越大。
2. 削弱CO的 3σ 和 1π 分子轨道的成键强度是活化CO的关键。

致谢: 本文所用相对论赝势从头计算程序由中国科学院大连化学物理研究所徐荫晟教授、何安邦教授提供,在此表示感谢。

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] Snel, R., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **29**(4), 361(1987).
- [3] Hindermann, J. P. et al, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **35**(1), 1(1993).
- [4] 王长生、孙仁安、杨 峥、于迎春、杨忠志, 无机化学学报, **10**, 284(1994).
- [5] Bonacic-Koutecky, V. et al, *J. Catal.*, **111**, 409(1988).
- [6] Hay, P. J., Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.*, **82**, 270(1985).
- [7] Pacchioni, G. F. et al, *Gazzetta Chimica Italian*, **110**, 183(1980).
- [8] Kimura, K. et al, *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Tokyo, Japanese Scientific Soc. Press, p. 25-p. 27(1981).

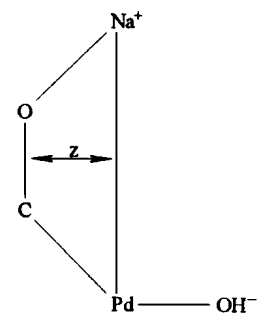


图2 NaOH助催化作用的最可能构型

Fig. 2 Most possible geometry structure of PdCO NaOH

A THEORETICAL STUDY OF PROMOTED CATALYSIS OF OH^- IN $\text{PdCO}(\text{OH})^-$ COMPLEXES AS A SIMPLE MODEL WITH THE BONDING ENERGY CRITERION

Wang Changsheng Sun Renan Zhao Dongxia Gao Bing Miao Liang⁺

(*Department of Chemistry, Department of Computer⁺, Liaoning Normal University, Dalian 116029*)

Yang Zhongzhi

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

A theoretical study of promoted catalysis of OH^- in $\text{PdCO}(\text{OH})^-$ complexes has been carried out by means of bonding energy criterion and the relativistic effective core potential *ab initio* method. From $E_b(\text{i})$ and $E_b(\text{AB})$ it is concluded that the promoter OH^- can act in $\text{PdCO}(\text{OH})^-$ both through the metal Pd and through the vacuum. The main effect is that OH^- weakened the bonding strength of 3σ and 1π of molecule CO.

Keywords: relativistic effective core potential *ab initio* promoted catalyst
bonding energy criterion