

## PdCONaOH 体系中 NaOH 助催化作用的理论研究

王长生 孙仁安\* 丛尧<sup>+</sup> 杨志志

0643.31

(辽宁师范大学化学系, 大连 116029)

(\* 吉林大学理论化学研究所计算化学国家重点实验室, 长春 130023)

用 Gaussian94 程序, HF 和 MP2 方法, LANL2DZ 基组, 研究了模型化合物 PdCONaOH 的电子结构, 讨论了碱的助催化作用。结果表明碱 NaOH 对 PdCO 的助催化作用是通过 Na<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 协同作用而完成, 并且其助催化效果与 Na<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 相对于 PdCO 的位置(距离和方向)以及 Na<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 之间的距离有关。

PdCONaOH

关键词: 助催化作用 协同作用

氢氧化钠 碱

碱作为助催化剂被广泛用于催化反应过程中, 由于其助催化作用机理了解较少, 现今大多数催化剂的制备都是经验性的<sup>[1,2]</sup>。因此探讨碱的助催化作用机理已为人们所关注<sup>[3,4]</sup>。在前面系列工作中, 我们研究了模型化合物 PdCOM<sup>-</sup> (M<sup>+</sup> = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) 和 PdCO(OH)<sup>-</sup> 的电子结构, 分别讨论了阳离子 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 和阴离子 OH<sup>-</sup> 单独对 PdCO 的助催化作用<sup>[4,5]</sup>。在前文工作基础上, 本文研究模型化合物 PdCONaOH 的电子结构, 探讨 Na<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的协同助催化作用及其最佳构型, 进而从分子的电子结构角度, 分析碱助催化作用的内在原因。

## 1 计算方法

用 Gaussian94 程序, HF 和 MP2 方法, LANL2DZ 基组, 对模型化合物 PdCONaOH 和 PdCO, PdCONa<sup>+</sup> 采用如图 1 所示构型进行对比研究, 在计算中参数 R 分别取 0.25 nm, 0.30 nm, 0.35 nm, 对各模型化合物的 r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, r<sub>3</sub>, θ<sub>1</sub>, θ<sub>2</sub>, θ<sub>3</sub> 优化选取。全部计算在吉林大学理论化学研究所计算化学国家重点实验室 CRAP smp/11 计算机上完成。

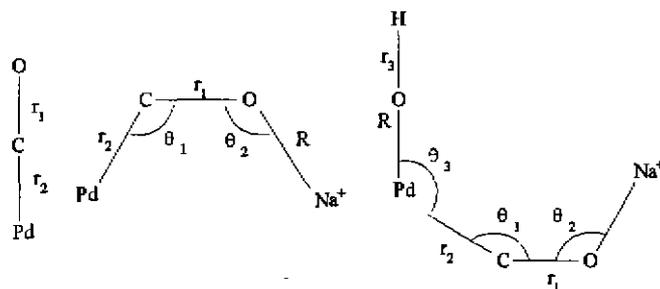


图 1 模型化合物 PdCO, PdCONa<sup>+</sup> 和 PdCONaOH 的构型  
Fig. 1 Model structures considered in this study

收稿日期: 1996-10-28。 收修改稿日期: 1997-01-15。

国家自然科学基金和省教委资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 王长生, 男, 33 岁, 讲师, 研究方向: 催化量子化学。

## 2 计算结果和讨论

### 2.1 PdCO 和 PdCONa<sup>+</sup> 的 HF 计算结果

在 HF/LANL2DZ 水平下对 PdCO 全优化,保持 Na<sup>+</sup> 与 PdCO 中 O 间距  $R$  为 0.30 nm 优化 PdCONa<sup>+</sup>,结果列于表 1、表 2 和表 3。计算结果表明,与 PdCO 体系相比,Na<sup>+</sup> 的参与使 CO 键变长变弱(重叠布居  $P_b$  由 0.578 变为 0.528,表 2),Na<sup>+</sup> 起到了助催化作用。计算结果还表明 Na<sup>+</sup> 的参与使 PdCONa<sup>+</sup> 的电荷分配发生了变化(表 3),电荷由 Pd 向 O 流动,O 上负电荷(-0.352)较 PdCO 体系的(-0.219)有很大增加,由此可见存在 Pd 的  $d$  电子到 CO 强反键轨道  $2\pi^*$  的反馈作用,即 Na<sup>+</sup> 的参与加强了金属 Pd 上的电子到 CO 上的反馈作用,因而 CO 键被削弱。

表 1 PdCO, PdCONa<sup>+</sup> 和 PdCONaOH 的几何结构和总能量

Table 1 Bond Lengths (nm), Bond Angles (deg.) and Total Energies (au.)

	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$R_{Na^+-OH^-}$	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$	etot.
HF/LANL2DZ								
PdCO	0.1141	0.2014						-238.75253
PdCONa <sup>+</sup> (0.30)	0.1156	0.1956			179.9	179.5		-238.59418
PdCONaOH								
I (0.25)	0.1178	0.1878	0.0960	0.608	179.9	179.5	90.0	-314.09271
I (0.30)	0.1167	0.1902	0.0965	0.674	179.9	179.5	90.0	-314.05869
II (0.35)	0.1160	0.1924	0.0968	0.744	179.9	179.5	90.0	-314.03318
IV (0.25)	0.1169	0.1931	0.0959	0.216	135.6	93.8	112.9	-314.20397
V (0.30)	0.1152	0.1950	0.0960	0.209	153.3	75.4	111.4	-314.19803
VI (0.35)	0.1143	0.1968	0.0957	0.204	170.7	57.8	110.2	-314.19869
MP2/LANL2DZ								
PdCO	0.1201	0.1898						-238.92392
PdCONa <sup>+</sup> (0.25)	0.1220	0.1878			180.03	179.40		-238.95766
PdCONaOH(0.25)	0.1239	0.1829	0.0984	0.609	180.03	179.40	90.0	-314.60267
PdCONa <sup>+</sup> (0.30)	0.1216	0.1865			180.03	179.27		-238.94876
PdCONaOH(0.30)	0.1227	0.1837	0.0990	0.675	179.97	179.27	90.0	-314.55834
PdCONa <sup>+</sup> (0.35)	0.1213	0.1870			180.05	179.22		-238.94199
PdCONaOH(0.35)	0.1219	0.1847	0.0993	0.742	179.95	179.22	90.0	-314.52546

\* Data in parenthesis of the first column are  $R/nm$ , same for table 2 and table 3.

### 2.2 PdCONaOH 的 HF 计算结果

2.2.1 在  $C_s$  对称性下保持  $\theta_3 = 90^\circ$ ,  $\theta_1, \theta_2$  采用 PdCONa<sup>+</sup> 的优化结果,分别对构型  $R = 0.25$  nm (I)、0.30 nm (II)、0.35 nm (III) 三种情况,用 HF/LANL2DZ 优化 PdCONaOH 体系的参数  $r_1, r_2$  和  $r_3$ ,计算结果列于表 1-3。不难发现,由于 Na<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的共同参与使 C-O 键变得比 PdCONa<sup>+</sup> 中的更长更弱,而 Pd-C 键变得更短更强,说明 Na<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的协同作用使助催化效果更好。由原子电荷分布还看到 Na<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 的协同作用使 O 上的电荷变得更负,即进一步促进了金属 Pd 上的电子向 CO 上反馈。对于构型  $R = 0.35$  nm (III),由 CO-Na, Pd-OH 间的原子间重叠布居很小可以得出 NaOH 和 PdCO 间无明显的化学键,因此 NaOH 的助催化作用是通过空间电荷而非通过化学键实现的。对于构型  $R = 0.25$  nm (I)、0.30 nm (II)、Pd-OH 间的原子间重叠布居约为 0.1,说明 Pd-OH 间存在一定的弱化学键作用,此时 NaOH 的助催化作

用虽可认为是通过空间电荷和化学键共同实现的,但主要还是通过空间电荷实现的。计算结果同时表明  $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子距 PdCO 越近,其助催化作用就越明显。

表2 PdCO, PdCONa<sup>+</sup> 和 PdCONaOH 体系的原子间重叠布居

	C—O	Pd—C	Na <sup>+</sup> —O <sup>-</sup> H	O—Na	Pd—O <sup>-</sup> H
HF/LANL2DZ					
PdCO	0.578	0.209			
PdCONa <sup>+</sup> (0.30)	0.528	0.232			
PdCONaOH					
I (0.25)	0.433	0.288	0.000	0.033	0.112
II (0.30)	0.481	0.257	0.001	0.021	0.090
III (0.35)	0.509	0.238	0.001	0.012	0.064
IV (0.25)	0.486	0.215	0.119	0.031	0.044
V (0.30)	0.526	0.190	0.151	0.012	0.015
VI (0.35)	0.555	0.167	0.175	0.002	-0.007
MP2/LANL2DZ					
PdCO	0.533	0.249			
PdCONa <sup>+</sup> (0.25)	0.458	0.268		0.027	
PdCONaOH(0.25)	0.386	0.308	-0.000	0.036	0.113
PdCONa <sup>+</sup> (0.30)	0.480	0.267		0.019	
PdCONaOH(0.30)	0.434	0.282	0.000	0.023	0.091
PdCONa <sup>+</sup> (0.35)	0.494	0.265		0.011	
PdCONaOH(0.35)	0.464	0.267	0.000	0.013	0.064

2.2.2 在  $C_s$  对称性下,分别对构型  $R=0.25$  nm(IV)、 $0.30$  nm(V)、 $0.35$  nm(VI),用 HF/LANL2DZ 优化 PdCONaOH 体系的参数  $r_1, r_2, r_3$  和  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ ,结果亦列于表 1-3。发现,构型 IV、V 和 VI 中 NaOH 的助催化作用不如 I、II 和 III。例如构型 II 和 V 的  $R$  都是  $0.30$  nm,但对构型 II、 $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子相距很大( $0.674$  nm),CO 键被明显削弱了;而对构型 V、 $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子相距较小( $0.209$  nm),CO 键的削弱也比构型 II 小得多。构型 IV、V、VI 中  $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子间的重叠布居  $P_{\text{Na}^+-\text{OH}^-}$  大于  $0.1$ ,说明  $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子间存在一定的化学键,从而减弱了各自上的电荷(例如由构型 II 到 V,  $\text{Na}^+$  上的电荷由  $0.963$  减小到  $0.714$ ,  $\text{OH}^-$  上的电荷由  $-0.860$  减小到  $-0.766$ ,表 3),使 NaOH 的助催化作用削弱。因此推断,稀碱的助催化作用可能更好。而浓度大的碱由于正负离子间距较小,可以形成一定的化学键,使其各自的净电荷变小,其助催化作用削弱,这一点应为实验化学家所注意。

### 2.3 PdCO, PdCONa<sup>+</sup> 和 PdCONaOH 的 MP2 计算结果

由于 MP2 方法在研究弱的键联体系中的有效性<sup>[6]</sup>,我们对所研究体系的几个构型进行了 MP2/LANL2DZ 计算,计算结果也列于表 1-3。由 MP2 的计算结果可以看出,  $R=0.30$  nm,  $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子相距很大(约  $0.6$  nm)时, PdCONaOH 体系中 CO 间距  $r_1=0.1227$  nm 比 PdCO 体系中  $r_1=0.1201$  nm 和 PdCONa<sup>+</sup> 体系中的  $r_1=0.1216$  nm 有所增大, PdCONaOH 体系中的 C、O 间的重叠布居  $P_{\text{CO}}=0.434$  比 PdCO 体系中的  $P_{\text{CO}}=0.533$  和 PdCONa<sup>+</sup> 体系中的  $P_{\text{CO}}=0.480$  有明显减小, PdCONaOH 体系中羰基 O 上的负电荷为  $-0.509$  比 PdCO 体系中的  $-0.290$  和 PdCONa<sup>+</sup> 体系中的  $-0.429$  有明显增加,这些都说明 NaOH 有明显的助催化作用,并且正负离子的协同作用比单独  $\text{Na}^+$  的助催化作用更大。 $R=0.25$  nm、 $0.35$  nm 的计算结果也可以得到

同样结论。MP2 的计算还表明其助催化作用随着  $\text{Na}^-$  和  $\text{OH}^-$  到 PdCO 的距离  $R$  的减小而增强。

表 3 原子净电荷

Table 3 Atomic Net Charges

	$Q(\text{Pd})$	$Q(\text{C})$	$Q(\text{O})$	$Q(\text{Na}^+)$	$Q(\text{OH}^-)$
HF/LANL2DZ					
PdCO	-0.031	0.250	-0.219		
PdCONa <sup>-</sup> (0.30)	0.069	0.306	-0.352	0.976	
PdCONaOH					
I(0.25)	-0.016	0.359	-0.504	0.946	-0.790
II(0.30)	-0.006	0.334	-0.431	0.963	-0.860
III(0.35)	-0.046	0.315	-0.384	0.978	-0.904
IV(0.25)	0.143	0.226	-0.373	0.744	-0.740
V(0.30)	0.135	0.197	-0.279	0.714	-0.766
VI(0.35)	0.132	0.177	-0.222	0.688	-0.776
MP2/LANL2DZ					
PdCO	-0.002	0.292	-0.290		
PdCONa <sup>+</sup> (0.25)	0.140	0.368	-0.474	0.996	
PdCONaOH(0.25)	0.029	0.398	-0.583	0.944	-0.788
PdCONa <sup>+</sup> (0.30)	0.108	0.346	-0.429	0.975	
PdCONaOH(0.30)	0.033	0.373	-0.509	0.962	-0.858
PdCONa <sup>+</sup> (0.35)	0.084	0.332	-0.401	0.986	
PdCONaOH(0.35)	0.034	0.353	-0.460	0.978	-0.905

## 参 考 文 献

- [1] Snel, R. *Catal. Rev. — Sci. Eng.*, **1987**, **29**(4), 361.  
 [2] Hindermann et al *Catal. Rev. — Sci. Eng.*, **1993**, **35**, (1), 1.  
 [3] Bonacic-Koutecky et al *J. Catal.*, **1988**, **111**, 409.  
 [4] 王长生、孙仁安、杨 峥、于迎春、杨忠志, 无机化学学报, **1994**, **10**, 284.  
 [5] 王长生、孙仁安、赵东霞、高 兵、杨忠志、苗 良, 无机化学学报, **1996**, **12**, 156.  
 [6] Xantheas, S. S.; Dunning Jr T. H. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **99**, 8774.

## A THEORETICAL STUDY OF PdCONaOH COMPLEX AS A SIMPLE MODEL OF PROMOTED CATALYSIS

Wang Changsheng Sun Renan Cong Yao<sup>+</sup> Yang Zhongzhi

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

(<sup>+</sup>*Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

A theoretical study of PdCONaOH complex as a simple model of promoted catalysis has been carried out by means of HF/LANL2DZ and MP2/LANL2DZ method in Gaussian94 program. Some model structures of PdCONaOH complex have been optimized, the overlap population between atoms and the atomic net charge of these model structures have been obtained. It has been shown that NaOH can activate the C—O bond in PdCO through the cooperative effect of Na<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup>. It has been also shown that the shorter the distance from OH<sup>-</sup> to Pd and the distance from Na<sup>+</sup> to O, the stronger the promoted catalytic effect of NaOH; the longer the distance from Na<sup>+</sup> to OH<sup>-</sup>, the more net charges Na<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> have, so the stronger the *d* orbital electrons of Pd feedback to 2π\* orbital of CO, therefore the stronger the promoted catalytic effect of NaOH.

**Keywords:** promoted catalytic effect cooperative effect