

# 金属 Ir<sub>4</sub> Cluster 催化丙烯加氢反应 势能面的密度泛函理论研究

耿彩云<sup>1</sup>, 李吉来<sup>1</sup>, 孙广领<sup>2</sup>, 黄旭日<sup>1</sup>, 孙家锺<sup>1</sup>

(1. 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;

2. 胜利工程设计咨询有限责任公司, 东营 257026)

**摘要** 用密度泛函理论(DFT)对金属 Ir<sub>4</sub> cluster 催化丙烯 Propene 加氢反应的反应机理进行了理论研究. 在 B3LYP 理论水平下优化了反应通道上反应物、中间体、过渡态和产物各驻点物种的几何构型, 构建了该反应的基态势能面. 计算结果表明, Ir<sub>4</sub> cluster 催化丙烯加氢反应, 主要通过 3 条反应通道(c, d 和 e)进行. 主反应通道 c 是 H1 原子先经过中间体 **1** 加成到丙烯的边端 C 上形成中间体 **3**, 然后 H2 原子经过过渡态 TS**3**—**5**, 中间体 **5** 和过渡态 TS**5**-P 加成到中间 C 上生成产物 P. c 通道无论从动力学角度还是热力学角度都是最有利的; 反应通道 d 和 e 中的最高势垒和通道 c 上的相比差别不大, 具有一定的竞争性, 是次通道.

**关键词** 密度泛函理论(DFT); 反应通道; Ir<sub>4</sub> cluster; 丙烯

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)12-2372-04

石油是具有广泛用途的矿产资源. 目前, 对石脑油催化加氢是研究的热点. 在工业石脑油催化重整中, Ir<sub>4</sub> cluster 类似 Pt 纳米团簇<sup>[1,2]</sup>. Argo 等<sup>[1,3]</sup>对 Ir<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir<sub>4</sub>/MgO 催化丙烯加氢进行了研究. 但是对该催化反应的机理研究至今尚未见报道. 量子化学计算方法已被广泛应用于微观反应动力学的研究中<sup>[4]</sup>. Becke 等<sup>[5~7]</sup>曾报道 DFT B3LYP 方法成功的预测不饱和链状化合物的结构, 在耗费计算资源低的情况下, 获得与高水平方法相似的结果<sup>[8]</sup>. 本文用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法研究了不带载体的 Ir<sub>4</sub> cluster 吸附一分子 H<sub>2</sub>后和丙烯反应的反应机理. 对不同反应通道的热力学结果进行了计算, 以期从理论上对 Ir<sub>4</sub> cluster 催化丙烯加氢的复杂过程进行准确描述.

## 1 计算方法

在 B3LYP/genecp [C, H: 6-31G(d), 6-311G(d), Ir: Lanl2dz]水平下对标题反应势能面上各驻点的几何构型进行了全优化计算和振动频率分析. 通过内禀反应坐标(IRC)的计算确认了反应物、中间体、过渡态和产物的正确连接<sup>[9]</sup>. 热力学函数( $\Delta H$ 和 $\Delta G$ )的估算采用理想气体, 刚体转子与谐振子近似. 全部计算工作均用 Gaussian 03 程序包<sup>[10]</sup>, 在 IBM Intellistation 计算机上完成.

## 2 结果与讨论

图 1 为反应物、中间体、过渡态和产物等驻点物种基于 B3LYP/genecp [C, H: 6-611G(d), Ir: Lanl2dz]理论方法优化得到的几何构型图; 图 2 为势能面图. 表 1 列出了相对能量(以 R 为参考零点,  $\Delta E = \Delta U + ZPE$ )、相对焓( $\Delta H$ )以及相对吉布斯自由能( $\Delta G$ ). 从势能面(图 2)可以看到, 本文所得的各异构体能量都低于分离的反应物 Rs(Ir<sub>4</sub> cluster + H<sub>2</sub> + Propene), 因此该催化加氢反应很容易进行. 需要指出的是, 从势能面上看, 有过渡态和与其相连的异构体出现能量颠倒的现象. 从拓扑学角度(表 1)可见, 这些连接是正确的. 原因在于如果势能面上的势垒很低, 进行 ZPE 校正就变得十分重要. 已经有文献<sup>[11]</sup>报道 DFT 计算会对势垒低估几个千焦每摩尔.

收稿日期: 2006-01-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20103003)、教育部骨干教师基金和吉林省杰出青年基金资助.

联系人简介: 黄旭日(1962 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事理论化学研究. E-mail: lijilai2008@yahoo.com

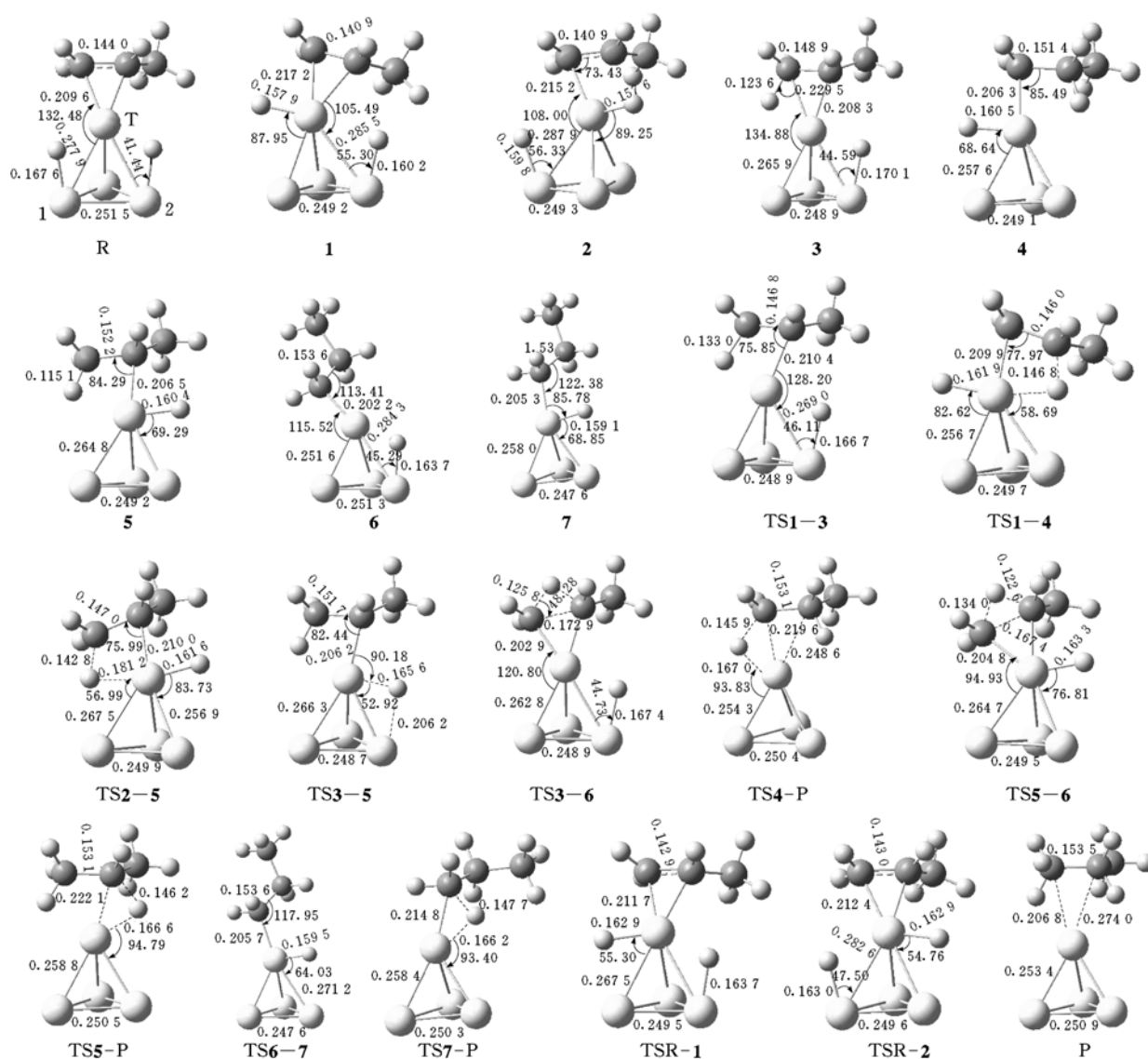


Fig. 1 B3LYP/genecp optimized geometries of reactant, intermediate isomers, transition states and product (bond length in nm, bond angle in degree)

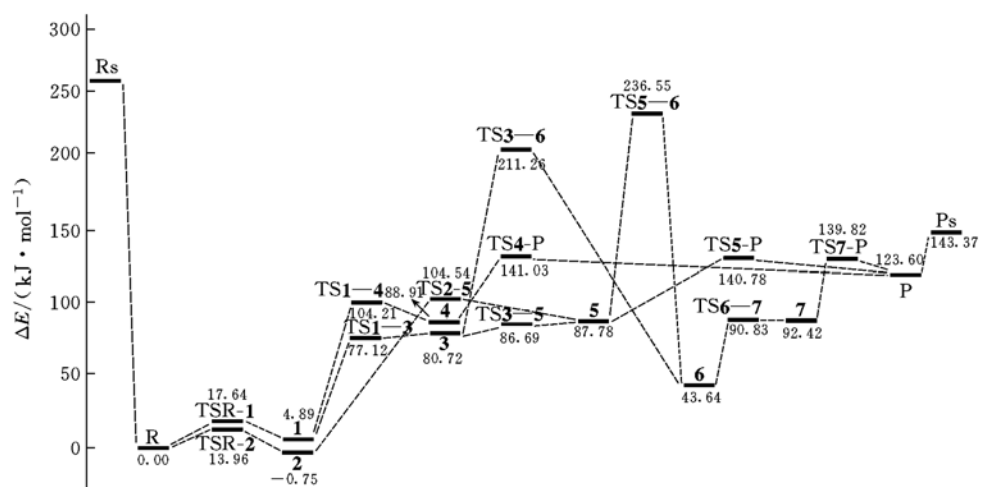


Fig. 2 Schematic pathways for the Ir<sub>4</sub>H<sub>2</sub> + propene reaction

Relative energies are calculated at the B3LYP/genecp + ZPE level of theory.

**Table 1** Some parameters of reactants, intermediate isomers, transition states and product for the  $\text{Ir}_4\text{H}_2 + \text{propene}$  reaction\*

Species	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Species	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Rs	261.33	268.52	182.46	TSR-2	13.96	13.67	15.01
R	0.00	0.00	0.00	TS1-3	77.12	76.12	78.08
1	4.89	5.73	2.93	TS1-4	104.21	103.00	106.13
2	-0.75	0.25	-2.97	TS2-5	104.54	103.12	107.05
3	80.72	80.97	79.75	TS3-5	86.69	85.73	88.49
4	88.91	88.83	88.74	TS3-6	211.26	210.50	212.14
5	87.78	87.99	87.82	TS4-P	141.03	140.78	138.90
6	43.64	44.31	40.21	TS5-P	140.78	140.16	141.58
7	92.42	93.67	87.86	TS5-6	236.55	235.84	237.42
P	123.60	124.81	119.51	TS6-7	90.83	91.37	86.28
Ps	143.37	143.08	92.92	TS7-P	139.82	139.40	138.15
TSR-1	17.64	17.26	18.81				

\* At B3LYP/genecp[C, H: 6-611G(d); Ir: LanL2dz] level of theory.

## 2.1 反应历程

$\text{Ir}_4\text{H}_2$ 与丙烯首先形成一个 $\pi$ -络合物<sup>[1]</sup>,即C=C双键靠近T位 $\text{Ir}_4$  cluster的Ir原子形成稳定的复合物R(图1).从R开始, $\text{Ir}_4$  cluster对丙烯的催化加氢反应主要通过三条反应通道完成:(1) $\text{Ir}_1$ 原子上的H通过向T位Ir原子的迁移进攻丙烯的边端C, $\text{Ir}_2$ 原子上的H也通过H的逐步迁移加到丙烯的中间C上;(2) $\text{Ir}_2$ 原子的H迁移到T位Ir原子上, $\text{Ir}_1$ 原子上的H进攻丙烯的边端C,最后T位Ir原子上的H加在中间C上;(3) $\text{Ir}_1$ 原子的H迁移到T位的Ir原子上, $\text{Ir}_2$ 原子上的H加到丙烯的边端C上,然后T位Ir原子处的H完成对丙烯边端C的加成.由Rs出发经过一个 $\text{H}_2$ 分子的吸附和丙烯与T位Ir原子之间 $\pi$ 键的形成生成反应物R,放出大量的热量(261.33 kJ/mol).R经过TSR-1,中间体1和TS1-3完成对边端C的加成,生成中间体3.中间体3通过H迁移生成中间体6.在这一过程中丙烯和Ir之间的 $\pi$ 键被削弱.最后中间体6历经TS6-7,中间体7经过TS7-P1生成分离的产物 $\text{Ir}_4$  cluster和丙烷.这步反应具有较高的活化能( $E_a = 130.37$  kJ/mol).R还可以通过中间体3后经过TS3-5形成中间体5,然后经过边端H向中间C的迁移生成中间体6.这步反应的活化能( $E_a = 152.95$  kJ/mol)也较高.中间体5也可越过 $E_a = 53.00$  kJ/mol的势垒TS5-P1一步生成产物.由R出发,经过1号位或2号位H向T位Ir原子的迁移,分别生成中间体1和2,然后分别经过TS1-4和TS2-5完成对丙烯中间C和边端C的加成,最后分别经过TS4-P1和TS5-P1生成产物.

## 2.2 反应机理的理论分析

$\text{Ir}_4$  cluster对丙烯的催化加氢反应,从势能面上反应通道交叉(分叉和汇合)来看,有两组基本平行的反应通道:(1)R经过过渡态TSR-1形成中间体1,由中间体1经过多条反应通道,生成产物P;(2)R经过过渡态TSR-2形成中间体2,由2经过不同的通道生成产物P.在第一组反应通道中包含4条反应通道:(a) $\text{R} \rightarrow \text{TSR-1} \rightarrow 1 \rightarrow \text{TS1-3} \rightarrow 3 \rightarrow \text{TS3-6} \rightarrow 6 \rightarrow \text{TS6-7} \rightarrow 7 \rightarrow \text{TS7-P} \rightarrow \text{P}$ ;(b) $\text{R} \rightarrow \text{TSR-1} \rightarrow 1 \rightarrow \text{TS1-3} \rightarrow 3 \rightarrow \text{TS3-5} \rightarrow 5 \rightarrow \text{TS5-6} \rightarrow 6 \rightarrow \text{TS6-7} \rightarrow 7 \rightarrow \text{TS7-P} \rightarrow \text{P}$ ;(c) $\text{R} \rightarrow \text{TSR-1} \rightarrow 1 \rightarrow \text{TS1-3} \rightarrow 3 \rightarrow \text{TS3-5} \rightarrow 5 \rightarrow \text{TS5-P} \rightarrow \text{P}$ ;(d) $\text{R} \rightarrow \text{TSR-1} \rightarrow 1 \rightarrow \text{TS1-4} \rightarrow 4 \rightarrow \text{TS4-P} \rightarrow \text{P}$ .这四条通道第一步都是由R经过过渡态TSR-1生成中间体1.a和b两条通道的主要差别是经过不同的反应途径生成中间体6.通道a是由中间体3经过活化能 $E_a = 130.54$  kJ/mol的TS3-6直接形成的,而通道b是中间体3经过TS3-5生成中间体5后,再经过活化能为148.77 kJ/mol的TS5-6形成的.通道a和b都需要跨过势垒相对较高的过渡态,因此,该反应通道在热力学上没有任何竞争性.通道b和c的不同之处在于c经过过渡态TS5-P1( $E_a = 57.18$  kJ/mol)一步到达产物.所以通道c更有利于反应物的形成.通道d由中间体1经过TS1-4和TS4-P1生成产物,与通道c相比,通道d由中间体1越过 $E_a = 99.32$  kJ/mol的势垒形成中间体4,再经过势垒为52.12 kJ/mol的TS4-P1到达产物,而通道c由中间体1越过 $E_a = 72.23$  kJ/mol的势垒形成中间体3,然后经过几乎无垒的TS3-5到达中间体5,最后通过TS5-P1的势垒( $E_a = 53.00$  kJ/mol)到达产物.所以,通道c更有利于反应的发生.纵观四条通道,通道c无论是从动

力学角度还是从热力学角度考虑, 都是最有利的反应通道.

在第二组反应通道中包含 2 条反应通道: (e) R→TSR-2→2→TS2-5→5→TS5-P→P; (f) R→TSR-2→2→TS2-5→5→TS5-6→6→TS6-7→7→TS7-P→P. 通道 e 和 f 由反应物 R 经过一系列相同的异构化过程形成中间体 5, 其中, 从中间体 5 出发, 通道 f 经过异构化形成产物 P2 的活化能( $E_a = 148.77$  kJ/mol)比通道 e 的活化能( $E_a = 53.00$  kJ/mol)要高得多. 所以从热力学角度考虑, 通道 e 比 f 更为有利. 通道 d 与 e 相似, 不同之处为 TS1-4 是对丙烯中间 C 的加成, 而 TS2-5 是对边端 C 的进攻. 而且, 两条通道能垒相差不大, 这两条通道之间存在着竞争机制. 可见, 无论从热力学角度还是从动力学角度, 通道 c 是最有利的反应途径, 是主要通道; 通道 d 和 e 中的最高势垒和通道 c 相比相差不大, 也具有一定的竞争性; d 和 e 之间存在竞争, 是次要通道.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Argo A. M., Odzak J. F., Lai F. S. *et al.*. Nature[J], 2002, **415**: 623—626  
 [ 2 ] Jentoft R. E., Tsapatsis M., Davis M. E. *et al.*. J. Catal. [J], 1998, **179**: 565—580  
 [ 3 ] Argo A. M., Gates B. C. Langmuir[J], 2002, **18**: 2152—2157  
 [ 4 ] BAI Hong-Tao(白洪涛), HUANG Xu-Ri(黄旭日), YU Jian-Kang(于健康) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(4): 697—701  
 [ 5 ] Becke A. D. Phys. Rev. A[J], 1988, **38**: 3098—3100  
 [ 6 ] Becke A. D. J. Chem. Phys. [J], 1993, **98**: 1372—1377  
 [ 7 ] Becke A. D. J. Chem. Phys. [J], 1993, **98**: 5648—5652  
 [ 8 ] Tran K. M., McAnoy A. M., Bowie J. H. Org. Biomol. Chem. [J], 2004, **2**: 999—1006  
 [ 9 ] Fukui K. Acc. Chem. Res. [J], 1981, **14**: 363—368  
 [ 10 ] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *et al.*. Gaussian 03, Revision C.02. [CP], Wallingford C. T.: Gaussian Inc., 2004  
 [ 11 ] Li J. L., Huang X. R., Bai H. T. *et al.*. J. Mol. Struct. Theochem. [J], 2005, **730**: 205—213

## Density Functional Theoretical Study on the Potential Energy Surface of the Propene Hydrogenation Catalyzed by Metal Ir<sub>4</sub> Cluster

GENG Cai-Yun<sup>1</sup>, LI Ji-Lai<sup>1</sup>, SUN Guang-Ling<sup>2</sup>, HUANG Xu-Ri<sup>1\*</sup>, SUN Chia-Chung<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China;

2. Shengli Engineering & Consulting Co. Ltd., Dongying 257026, China)

**Abstract** Using density functional theory(DFT), the reaction mechanism of propene hydrogenation catalyzed by metal Ir<sub>4</sub> cluster were explored in detail theoretically. At B3LYP level, the geometries of stationary points (reactions, intermediates, transition states and product) were optimized and the ground state potential energy surface was plotted. The calculated results suggest that for the propene hydrogenation catalyzed by metal Ir<sub>4</sub> cluster, the reaction may follow three reaction channels, which is c, d and e. In the major reaction channel c, the H-atom at Ir<sub>1</sub> site first transforms to intermediate 1 after surmounting TSR-1, followed by the addition of H-atom to the side C of propene, leading to forming intermediate isomer 3. After that, the H-atom at Ir<sub>2</sub> site can add to the middle C, passing through transition state TS3-5, intermediate 5 and transition state TS5-P respectively. Channel c is the most feasible reaction channel on the PES on both kinetic and thermodynamic considerations. As the highest transition states in channel d and e are a little higher than that of in channel c, they are less competitive and belong to minor channels.

**Keywords** Density functional theory; Reaction channel; Ir<sub>4</sub> cluster; Propene

(Ed.: D, I)