

# FeO<sup>+</sup>(<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>) 催化 CO 还原 N<sub>2</sub>O 的理论研究

王 瑶, 傅 钢, 陈浙宁, 万惠霖

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

**摘要** 在 B3LYP/6-311 + G(2d)//B3LYP/6-31G(d) 计算水平下, 考察了 FeO<sup>+</sup>(<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>) 分子如何催化 CO 还原 N<sub>2</sub>O 微观机理. 计算结果表明, FeO<sup>+</sup>(<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>) 是一种有效的催化剂, 其可从 N<sub>2</sub>O 中夺取一个 O 原子, 然后再传递给 CO, 完成整个氧转移过程. 结果发现, 反应中可能生成各种过氧 [Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>] 或双端氧 (OFeO<sup>+</sup>) 物种, 其中前者比较稳定, 后者更活泼.

**关键词** FeO<sup>+</sup>; 氧转移; N<sub>2</sub>O 催化还原

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)12-2365-06

N<sub>2</sub>O(笑气)是工业上生产己二酸过程中的重要副产物. 近年来, 研究者发现 N<sub>2</sub>O 具有很强的温室效应, 其 GWP(Global Warming Potential)指数为 CO<sub>2</sub> 的 296 倍, 且在大气中持留期[约(120 ± 30)年]是已知温室效应气体中最长的. 另一方面, N<sub>2</sub>O 在同温层中会发生光解离, 与激发态的氧原子反应生成 NO<sub>x</sub>物种, 而后者可以催化臭氧分解, 从而破坏臭氧层<sup>[1]</sup>. 因此, N<sub>2</sub>O 的后处理日益受到人们的广泛关注<sup>[2,3]</sup>. 研究表明<sup>[4]</sup>, CO 可作为 N<sub>2</sub>O 降解的还原剂:



尽管 N<sub>2</sub>O 在热力学上不稳定 ( $\Delta H_f = 87.0 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[5]</sup>, 且与 CO 的反应为强放热过程 ( $\Delta_r H^\circ = -364.8 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[5]</sup>, 但在没有催化剂的条件下, 二者之间的反应仍需克服较高的活化能垒 (~188.3 kJ/mol)<sup>[6]</sup>, 因此只有在高温下 (>1000 K) 才能进行. Kappes 和 Staley<sup>[7]</sup> 的研究表明, 简单的金属阳离子 M<sup>+</sup>, 如 Fe<sup>+</sup>, 在气相中可催化上述反应. 他们认为该反应可能通过一个两步的过程: 首先 M<sup>+</sup> 可以夺取 N<sub>2</sub>O 上的 O 生成 MO<sup>+</sup>, 后者将氧原子再传递给 CO, 完成整个催化循环, 见式(2)和(3):



他们的研究还指出, M<sup>+</sup>—O 的键能是催化氧转移过程的关键因素, Fe<sup>+</sup>之所以能有效催化该反应是由于 BE(Fe<sup>+</sup>—O) 处于 BE(NN—O) 和 BE(OC—O) 键能之间. 近来, Bohme 等<sup>[8]</sup> 系统考察了一系列一价阳离子催化性能, 发现在 26 个落在热力学“窗口”的 M<sup>+</sup> 中, 仅有 10 个在室温下具有较好的催化活性, 而对于其它离子, 式(2)和式(3)的反应速度均较慢. 表明除了热力学上的考虑外, 还必须认识氧转移反应的动力学控制因素<sup>[9,10]</sup>. 很多研究还表明, 除了 M<sup>+</sup>/MO<sup>+</sup> 氧化还原循环, MO<sup>+</sup>/MO<sub>2</sub><sup>+</sup> 循环亦可在气相氧转移过程中发挥重要作用<sup>[7,8,11]</sup>. 有趣的是, 离子交换的分子筛, 如 Fe-ZSM-5 也具有较好催化 N<sub>2</sub>O 降解的活性<sup>[12]</sup>. Bell 等<sup>[13]</sup> 采用 EXFAS 方法考察了 Fe-ZSM-5 中 Fe 的形态, 推断反应可能涉及 FeO<sup>+</sup>/FeO<sub>2</sub><sup>+</sup> 氧化还原循环. 根据文献[14]报道, MO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的有三种可能的结构: (I) 超氧物种; (II) 过氧物种; (III) 双端氧物种. Schwarz 等<sup>[15]</sup> 的质谱研究表明, FeO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的构型可能对应于 II, 且其 CASSCF 计算也预测 II (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 比 III (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 稳定 133.9 kJ/mol, 而其更高级别的 CASPT2D 计算则发现后者在能量上反而比前者低 20.9 kJ/mol. Bell 等<sup>[16~18]</sup> 采用密度泛函方法研究了 Fe-ZSM-5 上 N<sub>2</sub>O 活化以及 C—H 键羟基化机理, 但在不同文献中, 其结论也不尽相同.

收稿日期: 2008-05-26.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2005CB221408)、国家自然科学基金(批准号: 20503022, 20433030) 和固体表面物理化学国家重点实验室开放课题资助.

联系人简介: 万惠霖, 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事催化研究. Email: hlwan@xmu.edu.cn

本文将采用密度泛函方法(B3LYP)结合分子轨道理论,深入探讨双端氧  $\text{OFeO}^+$  和过氧  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  物种的相对稳定性和以及它们在催化 CO 还原  $\text{N}_2\text{O}$  中的作用.

## 1 理论和计算方法

计算均采用了 B3LYP/6-311 + G(2d)//B3LYP/6-31G(d)<sup>[19,20]</sup> 方法,即在 6-31G(d) 基组水平上,对所有反应物、产物、中间体和过渡态都进行了结构全优化,并在 B3LYP/6-311 + G(2d) 级别下对所有优化构型进行了单点能的计算. 最终的能量中包含了 B3LYP/6-31G(d) 级别下的零点能校正(ZPE). 值得一提的是,在该级别下我们分别考察了目标反应的反应热( $\Delta_r H$ )、 $\text{N}_2\text{O}$  的生成焓( $\Delta_f H$ )以及一些重要的键能,并与实验值相对照(表1). 由表1可见,理论预测值和实验值均符合得很好,误差一般小于 4 kJ/mol. 电荷分析采用 NBO 方法<sup>[22]</sup>. 所有的计算均采用 Gaussian 03 程序包<sup>[23]</sup>完成.

**Table 1** Theoretical and experimental data for test reactions

| Reaction  | $\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |                                |
|---|--|--------------------------------|
|   | Calcd.                                       | Expt.                          |
| $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$   | -362.8                                       | -364.8 <sup>[5]</sup>          |
| $\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}$             | 79.1   | 87.0 <sup>[5]</sup>            |
| $\text{N}_2 + \text{O}(^3P) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}$             | -171.5                                       | -167.15 ± 0.08 <sup>[21]</sup> |
| $\text{CO} + \text{O}(^3P) \longrightarrow \text{CO}_2$                     | -534.3                                       | -532.62 ± 0.08 <sup>[21]</sup> |
| $\text{Fe}^+(^6D) + \text{O}(^3P) \longrightarrow \text{FeO}^+(^6\Sigma^+)$ | -333.5                                       | -334.7 ± 5.9 <sup>[14]</sup>   |
| $\text{FeO}^+(^6\Sigma^+) + \text{O}(^3P) \longrightarrow \text{FeO}_2^+$   | -295.0 <sup>a</sup> ,<br>-202.1 <sup>b</sup> | < -297.1 <sup>[15]</sup>       |

a. Peroxo species;  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+(^6A_1)$ ; b. dioxo species;  $\text{OFeO}^+(^6A_1)$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{FeO}^+$ 的结构和轨道分析

$\text{FeO}^+$  的电子结构已有较多的报道,无论是从头算<sup>[24]</sup>还是实验<sup>[25]</sup>均证实其基态为 $^6\Sigma^+$ . 表2中列出了计算所得的不同自旋态下最稳定的  $\text{FeO}^+$  的总能量、几何构型及电子构型.

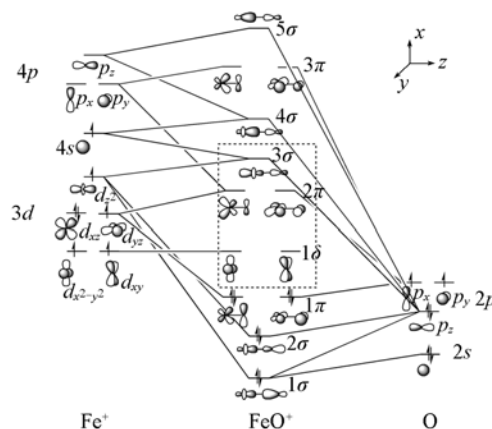
**Table 2** Optimized geometries, total energies(corrected with ZPE), electronic configurations and NBO charges

| State        | $\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Electronic configuration     | $R_{\text{Fe-O}}/\text{nm}$ | NBO             |                |
|--------------|--|------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|
|              |  |                              |                             | $Q_{\text{Fe}}$ | $Q_{\text{O}}$ |
| $^6\Sigma^+$ | 0.0  | $1\delta^2 2\pi^2 3\sigma^1$ | 0.1606                      | 1.542           | -0.542         |
| $^4\Phi$     | 29.3   | $1\delta^3 2\pi^1 3\sigma^1$ | 0.1679                      | 1.477           | -0.477         |
| $^2\Delta$   | 177.4  | $1\delta^3 2\pi^0 3\sigma^2$ | 0.1669                      | 1.266           | -0.266         |

对于气相的  $\text{FeO}^+$ , 密度泛函的计算亦证实其基态为 $^6\Sigma^+$ . 计算结果还显示, $^4\Phi$ 和 $^2\Delta$ 分别比基态( $^6\Sigma^+$ )高出 29.3 和 177.4 kJ/mol. 为了进一步理解  $\text{FeO}^+$  的成键特性,图1给出了  $\text{Fe}^+(^6D)$  和  $\text{O}(^3P)$  的轨道组合. 由图1可见,电子成对占据  $\text{FeO}^+$  的  $1\sigma$ ,  $2\sigma$  和两个  $1\pi$  成键轨道,不同的电子态取决于剩余的 5 个电子在  $1\delta$  非键、 $2\pi$  反键和  $3\sigma$  反键轨道上的填充情况. 对于  $^6\Sigma^+$  态,5 个电子分占 5 个轨道,此时 Fe—O 的键级为 2.5. 有趣的是, $^3\Sigma_g^-$  的 O—O 和  $^6\Sigma^+$  的  $\text{FeO}^+$  非常类似,都包含了两个相互垂直的两中心三电子的  $\pi$  键,且均对应于基态. 虽然  $^4\Phi$  和  $^2\Delta$  态  $\text{FeO}^+$  的表观键级为 3,但计算结果表明,其 Fe—O 键长比基态长 ~0.007 nm. NBO 分析表明,随着自旋态的降低,Fe 上所带的正电荷和氧上的负电荷均减少,说明在  $^6\Sigma^+$  的  $\text{FeO}^+$  中,Fe—O 之间的静电吸引作用较强,这也较好地解释了上述键长的变化.

### 2.2 $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$ 和 $\text{OFeO}^+$ 的结构和轨道分析

在 B3LYP/6-311 + G(2d)//B3LYP/6-31G(d) 水平下,我们只找到了过氧  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  和双端氧



**Fig. 1** Frontier molecular orbitals for linear  $\text{FeO}^+$

OFeO<sup>+</sup> 物种的稳定结构, 未能优化到超氧物种 Fe—O—O<sup>+</sup>. 不同自旋态下能量最低的 FeO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的优化构型和电子性质列于表 3.

**Table 3 Optimized geometries, total energies (corrected with ZPE), electronic configurations and NBO charges**

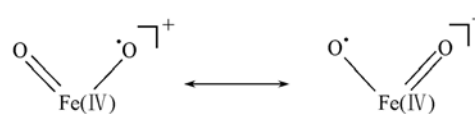
| Structure                        | State                       | $\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | Electronic configuration   | $R_{\text{Fe-O}} / \text{nm}$ | $\angle \text{OFeO}$ | NBO             |                |
|----------------------------------|-----------------------------|--|--|-------------------------------|----------------------|-----------------|----------------|
|                                  |                             |  |  |                               |                      | $Q_{\text{Fe}}$ | $Q_{\text{O}}$ |
| Fe(O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> | <sup>6</sup> A <sub>1</sub> | 0.0  | 2b <sub>1</sub> <sup>1</sup> 4a <sub>1</sub> <sup>1</sup> 5a <sub>1</sub> <sup>1</sup> 2a <sub>2</sub> <sup>1</sup> 3b <sub>2</sub> <sup>2</sup> | 0.1884                        | 42.00                | 1.555           | -0.277         |
|                                  | <sup>4</sup> A <sub>2</sub> | 17.3   | 4a <sub>1</sub> <sup>1</sup> 2b <sub>1</sub> <sup>1</sup> 3b <sub>2</sub> <sup>1</sup>   | 0.1907                        | 40.93                | 1.526           | -0.263         |
|                                  | <sup>2</sup> B <sub>1</sub> | 59.3   | 2b <sub>1</sub> <sup>+</sup>   | 0.1848                        | 40.85                | 1.276           | -0.138         |
| OFeO <sup>+</sup>                | <sup>6</sup> A <sub>1</sub> | 93.3   | 3b <sub>2</sub> <sup>1</sup> 4a <sub>1</sub> <sup>1</sup> 2b <sub>1</sub> <sup>1</sup> 5a <sub>1</sub> <sup>1</sup> 2a <sub>2</sub> <sup>1</sup> | 0.1627                        | 90.67                | 1.588           | -0.294         |
|                                  | <sup>4</sup> B <sub>2</sub> | 129.9  | 2b <sub>1</sub> <sup>1</sup> 5a <sub>1</sub> <sup>1</sup> 2a <sub>2</sub> <sup>1</sup>   | 0.1560                        | 112.80               | 1.675           | -0.337         |
|                                  | <sup>2</sup> B <sub>1</sub> | 140.7  | 2b <sub>1</sub> <sup>1</sup>   | 0.1530                        | 130.90               | 1.653           | -0.327         |

由表 3 可见, 对于 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 和 OFeO<sup>+</sup>, 其基态均为 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>, 这与以前的文献报道相符. 同时发现, 前者在能量上比后者稳定 93.3 kJ/mol, 这与 CASSCF 的结果<sup>[15]</sup> (~134 kJ/mol) 定性一致. Schwarz 等<sup>[15]</sup> 根据质谱实验估计了 Fe<sup>+</sup>—O<sub>2</sub> 分解的上限 (<134 kJ/mol). 我们分别计算了 <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 的 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 和 OFeO<sup>+</sup> 分解为 Fe<sup>+</sup> (<sup>6</sup>D) 和 O<sub>2</sub> (<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) 的焓变, 其中前者为 123.0 kJ/mol, 而后者为 30.1 kJ/mol, 显然前者与实验值更为吻合.

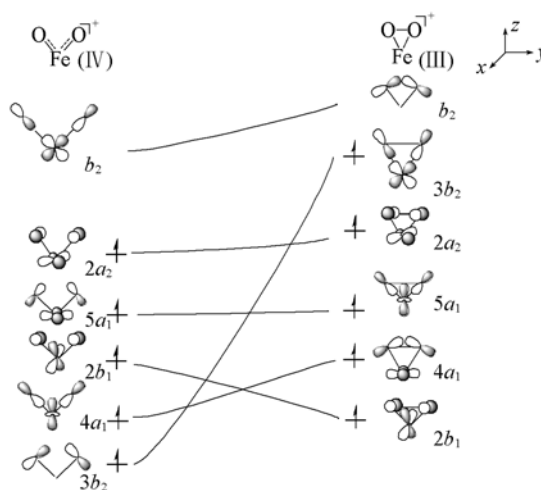
图 2 给出了 <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 态 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 和 OFeO<sup>+</sup> 的未成对电子的占据情况以及它们之间的轨道关联. 由图 2 可见, 对于 OFeO<sup>+</sup>, <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 上的 5 个单电子中有 4 个填充在以 Fe 上 3d 为主的反键轨道 (4a<sub>1</sub>, 2b<sub>1</sub>, 5a<sub>1</sub> 和 2a<sub>2</sub>) 上, 剩余的一个则占据对应于氧配体上的非键轨道 (3b<sub>2</sub>), 故这时 Fe 的化合价并非表观上的 V 价, 而应为 IV 价, 可看作两个价键式的共振. 对于低自旋的情况, 如 <sup>4</sup>B<sub>2</sub> 和 <sup>2</sup>B<sub>1</sub>, 中心 Fe 上则确实有 3 个 d 电子, 这时 Fe 的化合价应为 V 价. 从 Fe—O 的距离亦可看出, 高自旋的 <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 中 Fe—O 键长比 <sup>4</sup>B<sub>2</sub> 和 <sup>2</sup>B<sub>1</sub> 长 (表 3), 说明前者 Fe—O 键介于单键和双键之间, 与上述轨道分析一致. 而对于 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 无论是高自旋 <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 还是低自旋 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 和 <sup>2</sup>B<sub>1</sub>, Fe 的化合价均为 III 价. 由表 3 可见, 对于不同的自旋态, OFeO<sup>+</sup> 均较 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 不稳定, 这主要由于前者 Fe 中心处于较高的不稳定价态 (IV 或 V), 而后者则对应于稳定的化合价 (III). 由图 2 可见, OFeO<sup>+</sup> (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 和 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 的单占据轨道可以一一对应进行关联, 这表明二者之间的相互转化是允许的. Schwarz 等<sup>[15]</sup> 通过 CASPT2D 的计算发现, 前者只需克服 46.0 kJ/mol 的活化能即可转化为后者; 而 Bell 等<sup>[18]</sup> 的 DFT 研究也表明, 在 ZSM-5 分子筛上, 双端氧物种转化为过氧物种的能垒仅为 27.6 kJ/mol. 我们的计算结果表明, 由 OFeO<sup>+</sup> (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 转化为 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 只需越过 39.7 kJ/mol 的能垒, 过渡态构型  $\angle \text{OFeO} = 64.2^\circ$ , 介于 OFeO<sup>+</sup> (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 中的平衡键角 90.7° 和 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 的平衡键角 42.0° 之间.

### 2.3 Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 和 OFeO<sup>+</sup> 在氧转移反应中的活性比较

由表 1 可见, FeO<sup>+</sup>/FeO<sub>2</sub><sup>+</sup> 氧化还原循环事实上落在目标反应 [式 (1)] 的热力学“窗口”内, 即 FeO<sup>+</sup> 也是一种潜在的氧转移反应催化剂. 考虑到 N<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 是等电子体, 为了比较二者氧转移反应机理的异同, 将总的反应过程分为两个反应, 见式 (4) 和 (5) [后者为反应 (4) 后续反应的逆过程]:



**Scheme 2 Resonance structures of OFeO<sup>+</sup>**



**Fig. 2 Orbital correlation scheme between OFeO<sup>+</sup> and Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>**

下面从  $\text{FeO}^+$  和  $\text{FeO}_2^+$  的基态出发, 寻找 CO 还原  $\text{N}_2\text{O}$  的最佳反应路径.

$\text{N}_2\text{O}$  可以通过 O 端或 N 端靠近  $\text{FeO}^+$ , 分别生成稳定的 Im1 和 Im2 (图 3), 结合焓分别为  $-116.7$  和  $-136.8$  kJ/mol. 后者之所以比前者更稳定可能是由于 N 端表观化合价为  $-3$  价, 与 Fe 中心之间具有更强的静电吸引作用.

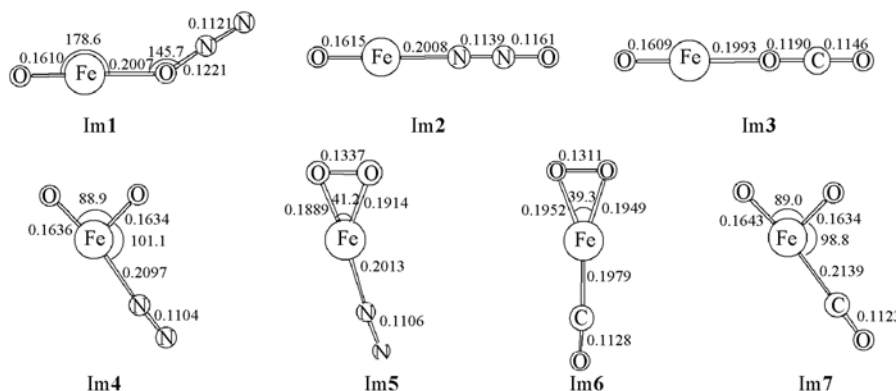


Fig. 3 B3LYP/6-31G(d) optimized intermediate structures in the  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$  reaction over  $\text{FeO}^+ (^6\Sigma^+)$

Bond lengths in nm, bond angles in degree.

图 4 中给出了  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{FeO}^+$  之间氧转移反应可能的过渡态. 其中, 以 O 端作用的  $\text{N}_2\text{O}$  可通过 TS1 或 TS2 将 O 原子转移到 Fe 上并生成双端氧  $\text{OFeO}^+$  物种, 或是通过 TS3 生成过氧  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  物种. 而以 N 端作用的  $\text{N}_2\text{O}$  只可能通过 TS4 生成过氧物种. 可以发现, 从  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{FeO}^+$  基态出发, 生成端氧物种所需克服的表观能垒 (TS1 为  $47.7$  kJ/mol, TS2 为  $63.2$  kJ/mol) 比生成过氧 (TS3 为  $226.4$  kJ/mol, TS4 为  $159.0$  kJ/mol) 低得多. 从静电相互作用看,  $\text{FeO}^+$  上和  $\text{N}_2\text{O}$  上的 O 原子均带显著的负电荷, 在生成 O—O 键时, O...O 之间有较强的静电排斥作用, 造成 TS3 和 TS4 的能垒均较高; 而在形成端氧过程中,  $\text{Fe}\cdots\text{O}$  之间具有较强的静电吸引作用, 很大程度上稳定了 TS1 和 TS2 过渡态.

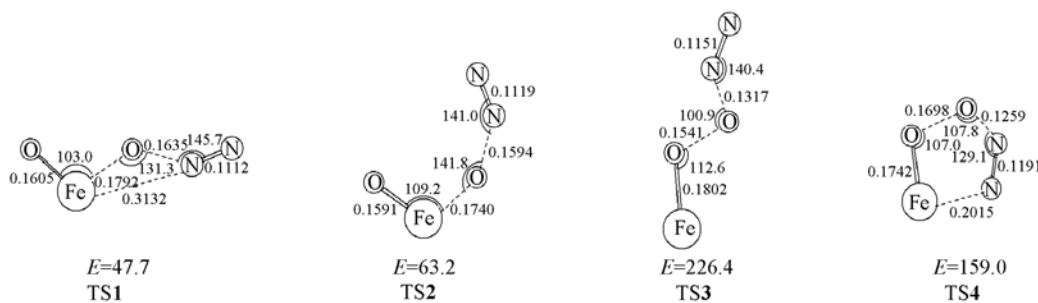


Fig. 4 B3LYP/6-31G(d) optimized transition state structures in the  $\text{N}_2\text{O} + \text{FeO}^+$  reaction to form  $\text{OFeO}^+$  and  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$

Bond lengths in nm, bond angles in degree. Barrier heights ( $E$  in kJ/mol) are with respect to the reactants in their ground states.

由图 4 可见, 在 TS1 ~ TS4 中  $\text{N}_2\text{O}$  的构型均由直线型变为弯曲线. NBO 分析也表明, 这时  $\text{N}_2\text{O}$  上带有显著的负电荷 ( $-1.49 \sim -1.89$  a. u.), 表明 Fe 的  $3d$  轨道电子可以转移到  $\text{N}_2\text{O}$  反键轨道上, 同时削弱了 N—O 键, 这也与 Stirling 等<sup>[26]</sup> 关于 V 原子上  $\text{N}_2\text{O}$  的解离的分析一致. Toscano 等<sup>[10]</sup> 在相似的计算水平下研究了  $\text{Fe}^+ (^6D)$  与  $\text{N}_2\text{O}$  的氧转移过程, 发现其在六重态势能面上的表观能垒为  $22.2$  kJ/mol, 比  $\text{FeO}^+$  上最有利的路径 (TS1) 还低  $25.5$  kJ/mol. 这主要有两方面原因: 一方面,  $\text{Fe}^+ - \text{O}$  的键能比  $\text{OFe}^+ - \text{O}$  大得多 ( $333.5$  vs.  $202.1$  kJ/mol), 表明前者反应在热力学上更为有利; 另一方面,  $\text{Fe}^+$  的表观化合价为 I 价, 而  $\text{FeO}^+$  则为 III 价, 显然前者的  $3d$  电子更容易给出, 促进了 N—O 键的断裂. 可以预见, 通过调变配体  $\text{L} \rightarrow \text{FeO}^+$  的电子给予能力, 有望提高  $(\text{L})\text{FeO}^+$  催化剂对 N—O 键的断裂能力.

$\text{CO}_2$  也可以通过 O 端和  $\text{FeO}^+$  结合 (Im3, 见图 3), 其结合焓为  $-115.0$  kJ/mol, 与  $\text{N}_2\text{O}$  的 O 端吸附大致相当. 类似地, 通过优化得到了  $\text{CO}_2$  和  $\text{FeO}^+$  之间反应的 5 个过渡态, 见图 5. 其中, TS5 和 TS6

对应于生成  $\text{OFeO}^+$  物种, 而  $\text{TS7} \sim \text{TS9}$  则将导致  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  物种的生成. 对比反应(5)和(4), 从表观活化能上看,  $\text{CO}_2$  转移一个 O 原子到  $\text{FeO}^+$  上比  $\text{N}_2\text{O}$  所需克服的能垒要高得多. 这主要是由于前者是一个强吸热的反应, 而后者则是放热反应. 从过渡态的构型亦可看出, 前者( $\text{TS5} \sim \text{TS9}$ )的反应对应于更后的过渡态, 其  $\text{C} \cdots \text{O}$  之间的距离为  $0.1563 \sim 0.2015 \text{ nm}$ ; 而在后者( $\text{TS1} \sim \text{TS4}$ )中  $\text{N} \cdots \text{O}$  之间的距离为  $0.1259 \sim 0.1635 \text{ nm}$ . 由图 5 可见,  $\text{CO}_2$  和  $\text{FeO}^+$  作用生成端氧或过氧在动力学上是相互竞争的, 例如  $\text{TS7}$  甚至比  $\text{TS6}$  低  $1.2 \text{ kJ/mol}$ , 这也与  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{FeO}^+$  的反应明显不同. 反应(4)和(5)的共性表现在,  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  与  $\text{FeO}^+$  的氧转移过程中, 其最有利的过渡态在结构上非常相似( $\text{TS5 vs. TS1}$ ), 且均对应于  $\text{OFeO}^+$  物种的生成.

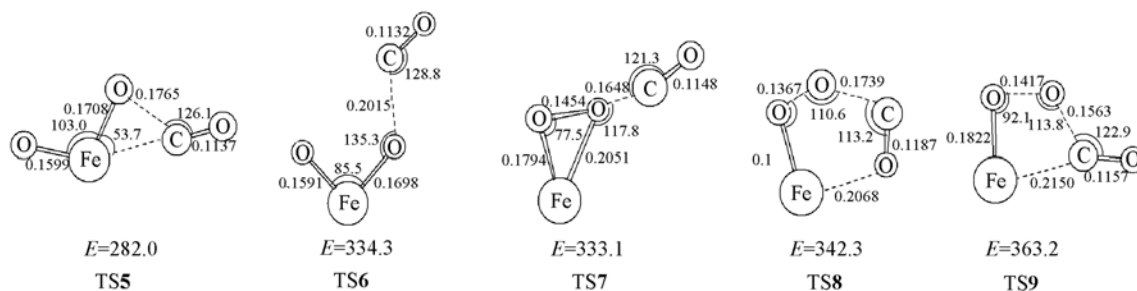


Fig. 5 B3LYP/6-31G(d) optimized transition state structures in the  $\text{CO}_2 + \text{FeO}^+$  reaction to form  $\text{OFeO}^+$  and  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$

Bond lengths in  $\text{nm}$ , bond angles in degree. Barrier heights ( $E$  in  $\text{kJ/mol}$ ) are with respect to the reactants in their ground states.

由此可见,  $\text{OFeO}^+$  物种是氧转移反应中重要的中间体; 但前面的计算指出  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  在热力学上比

Table 4 Relative energies and barrier heights for the transformation of dioxo to peroxy species with different L types

| L type       | $\Delta H_0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |  |      |
|--------------|--|--|------|
|              | $\text{OFeO}^+ \cdot \text{L}$                   | $\text{Fe}(\text{O}_2)^+ \cdot \text{L}$ | ts   |
| —            | 0.0  | -93.3                                    | 39.7 |
| $\text{N}_2$ | 0.0  | -100.1                                   | 33.7 |
| CO           | 0.0  | -99.6                                    | 34.8 |
| OC           | 0.0  | -97.1                                    | 33.5 |

$\text{OFeO}^+$  稳定  $93.3 \text{ kJ/mol}$ , 表明  $\text{OFeO}^+$  只是一种亚稳物种. 为进一步认识二者在氧转移反应中的作用, 表 4 对比了一系列反应中可能涉及的  $\text{FeO}_2^+ \cdot \text{L}$  的相对稳定性, 以及由双端氧物种转化为过氧物种的能垒. 由表 4 可见, 当存在 L 配位时, 过氧物种可以获得  $4 \sim 7 \text{ kJ/mol}$  额外的稳定化能, 且由双端氧向过氧物种转化的能垒也由  $39.7 \text{ kJ/mol}$  降低到  $\sim 34 \text{ kJ/mol}$ . 说明一旦反应中生成了双端氧物种,

很快就会转化为更稳定的过氧物种.

根据上述分析, 可以绘制出  $\text{FeO}^+(\text{}^6\Sigma^+)$  催化 CO 还原  $\text{N}_2\text{O}$  最有利的反应途径, 见图 6. 由图 6 可见, 对于式(4)的半反应, 其速控步骤是  $\text{TS2}$ , 而对于式(5)的逆过程, 速控步骤为  $\text{TS5}$ , 这两步均对应于端氧参与的氧转移过程. 应该指出的是, 在反应过程中双端氧物种一旦生成, 很快就会转化为更稳定的过氧物种, 而稳定的过氧物种, 本身的活性却较低. 因此, 如何稳定这种亚稳态的活性氧物种是设计高效氧转移催化剂的关键.

图 6 也给出了没有催化剂存在下的直接氧转移过程( $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ )的反应能垒. 由此可见,  $\text{FeO}^+$  通过形成并稳定各种中间产物, 将反

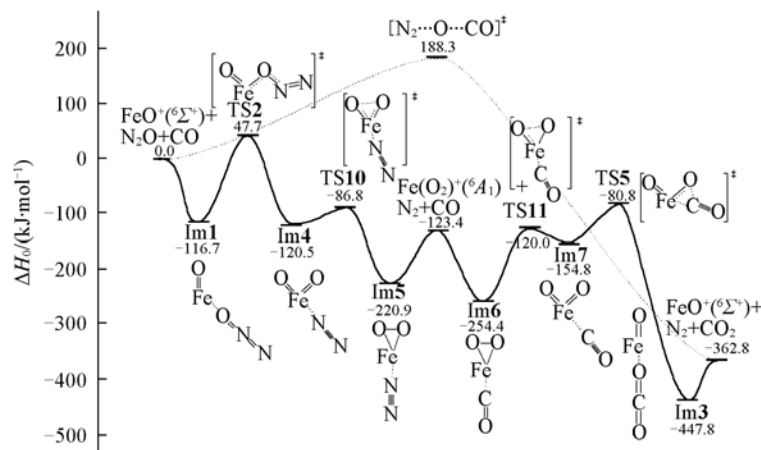


Fig. 6 Energy ( $\text{kJ/mol}$ ) profile for the most feasible reaction pathway in the  $\text{N}_2\text{O}$  reduction by CO using  $\text{FeO}^+(\text{}^6\Sigma^+)$  as a catalyst

The dotted line represents the uncatalyzed direct O-transfer process.

应分步,并使绝大部分反应在入口能级之下进行.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Seinfeld J. H. , Pandis S. N. . Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change[M], New York: Wiley-Interscience, 1997
- [ 2 ] Li Zhe(李哲), CHEN Bing(陈兵), HUANG Wei(黄伟), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(10): 1907—1911
- [ 3 ] ZHANG Hao(张浩), SUN Yan-Bo(孙延波), LI Ze-Sheng(李泽生), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(1): 132—135
- [ 4 ] Chang K. S. , Lee H. J. , Park Y. S. , *et al.* . Appl. Cata. , A: Gen[J], 2006, **309**: 129—138
- [ 5 ] Lide D. R. . Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Ed. [M], Boca Raton: CRC Press, 2002
- [ 6 ] Starikovskii A. Y. . Chem. Phys. Reports. [J], 1994, **13**: 151—190
- [ 7 ] Kappes M. M. , Staley R. H. . J. Am. Chem. Soc. [J], 1981, **103**: 1286—1287
- [ 8 ] Blagojevic V. , Orlova G. , Bohme D. K. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 3545—3555
- [ 9 ] Rondinelli F. , Russo N. , Toscano M. . Inorg. Chem. [J], 2007, **46**: 7489—7493
- [ 10 ] Chiodo S. , Rondinelli F. , Russo N. , *et al.* . J. Chem. Theory Comput. [J], 2008, **4**: 316—321
- [ 11 ] Sievers M. R. , Armentrout P. B. . J. Phys. Chem. A[J], 1998, **102**: 10754—10762
- [ 12 ] Kapteijn F. , Rodriguez-Mirasol J. , Moulijn J. A. . Appl. Catal. B: Environ. [J], 1996, **9**: 25—64
- [ 13 ] Choi S. H. , Wood B. , Ryder J. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2003, **107**: 11843—11851
- [ 14 ] Schröder D. , Schwarz H. , Shaik S. . Struct. Bond. [J], 2000, **97**: 91—123
- [ 15 ] Schröder D. , Fiedler A. , Schwarz J. . Inorg. Chem. [J], 1994, **33**: 5094—5100
- [ 16 ] Ryder J. A. , Chakraborty A. K. , Bell A. T. . J. Catal. [J], 2003, **220**: 84—91
- [ 17 ] Liang W. Z. , Bell A. T. , Head-Gordon M. . J. Phys. Chem. B[J], 2004, **108**: 4362—4368
- [ 18 ] Heyden A. , Peters B. , Bell A. T. . J. Phys. Chem. B[J], 2005, **109**: 1857—1873
- [ 19 ] Becke A. D. . Phys. Rev. [J], 1988, **A38**: 3098—3100
- [ 20 ] Lee C. , Yang W. , Parr R. G. . Phys. Rev. [J], 1988, **B37**: 785—789
- [ 21 ] Bauernschmitt R. , Ahlrichs R. . J. Chem. Phys. [J], 1996, **104**: 9047—9052
- [ 22 ] Reed A. E. , Weinhold F. . J. Chem. Phys. [J], 1983, **78**: 4066—4073
- [ 23 ] Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , *et al.* . Gaussian 03, Revision D.01[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc. , 2004
- [ 24 ] Fiedler A. , Hrušká J. , Koch W. . Chem. Phys. Lett. [J], 1993, **211**: 242—248
- [ 25 ] Husband J. , Aguirre F. , Ferguson P. . J. Chem. Phys. [J], 1999, **111**: 1433—1437
- [ 26 ] Stirling A. . J. Phys. Chem. A[J], 1998, **102**: 6565—6570

## Theoretical Studies on the Reduction of N<sub>2</sub>O by CO on FeO<sup>+</sup> (<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>)

WANG Yao, FU Gang, CHEN Ze-Ning, WAN Hui-Lin\*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College for Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** The reduction of N<sub>2</sub>O by CO was investigated at the level of B3LYP/6-311 + G(2d)//B3LYP/6-31G(d), using FeO<sup>+</sup> as a model catalyst. The calculation results show that FeO<sup>+</sup> is an effective catalyst which can pick up the O atom from N<sub>2</sub>O and then deliver it to CO to accomplish the overall O-transfer. Two species, Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> and OFeO<sup>+</sup>, were located during the reactions. While Fe(O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> is found to be more stable than OFeO<sup>+</sup>; the latter is shown to be more active than the former.

**Keywords** FeO<sup>+</sup>; O-transfer; Reduction of N<sub>2</sub>O

(Ed: Y, I)