

气相中 W^+ 活化 CO_2 分解的自旋禁阻反应机理刘玲玲¹ 王永成^{2,*}¹ 兰州城市学院化学与环境科学学院, 兰州 730070; ² 西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070

摘要: 用密度泛函理论中的UB3LYP方法, 对W采用相对论校正赝势基组(SDD), 对C、O采用6-311+G(3d)基组, 研究了气相中不同自旋态 W^+ 活化 CO_2 分解的反应机理. 计算结果表明, W^+ 活化 CO_2 分解反应以六重态进入反应通道, 经过六重态势能面到四重态势能面的系间窜越(ISC), 最后产物 WO^+ 和 CO 以四重态离开反应通道. 运用Harvey方法优化出最低能量交叉点(MECP), 并计算了MECP处的自旋-轨道耦合(SOC)常数(494.95 cm^{-1}), 势能面的交叉和在MECP处较强的自旋-轨道耦合作用降低了自旋禁阻反应能垒, 为反应提供了一条低能反应路径, 反应总放热量为 $122.33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

关键词: 密度泛函理论; W^+ 活化; 自旋禁阻反应; 最低能量交叉点; 自旋-轨道耦合

中图分类号: O641

Spin-Forbidden Reaction Mechanism of CO_2 Cleavage Activated by W^+ in Gas PhaseLIU Ling-Ling¹ WANG Yong-Cheng^{2,*}¹College of Chemistry and Environment Science, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, P. R. China;²College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, P. R. China)

Abstract: We investigated the spin-forbidden reaction mechanism of CO_2 cleavage, activated by W^+ in gas phase, using density functional theory (DFT, UB3LYP) with the relativistic effective core potential (ECP) of basis sets (SDD) for W and the 6-311+G(3d) basis set for C and O. The calculation results show that W^+ initially closes to CO_2 on the sextet surface, then the products, WO^+ and CO , exit the channel on the quartet surface. The process involves an intersystem crossing (ISC) from the sextet to the quartet state. We obtained a minimum energy crossing point (MECP) using the algorithm in Harvey method. The large spin-orbital coupling (SOC) constant (494.95 cm^{-1}) calculated shows that the spin-forbidden reaction takes place easily. Furthermore, the overall exothermicity is $122.33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Key Words: Density functional theory; W^+ activation; Spin-forbidden reaction; Minimum energy crossing point; Spin-orbital coupling

近年来, 随着过渡金属催化消除大气污染物 (N_2O , CO , NO , NO_2 , CO_2) 的反应实验研究日趋活跃^[1-10], 有关过渡金属离子(TM^+)活化小分子的自旋禁阻反应机理已成为化学家关注的热点之一.

CO_2 是温室气体的主要成分, 利用 CO_2 为原料合成有用的化工产品具有潜在的实用价值和重要

的环保意义. CO_2 在常温下是一个非常稳定的分子, 其分解反应 $CO_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow CO(^1\Sigma^+) + O(^3P)$ 是强吸热(反应热 $\Delta_r H = 525.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)过程^[11], 如果没有外界条件作用, C—O 键很难断裂.

2006年 Böhme 与合作者^[10]系统地报道了过渡金属离子与 CO_2 的气相反应实验研究结果, 结果表

Received: August 5, 2009; Revised: November 25, 2009; Published on Web: December 24, 2009.

*Corresponding author. Email: wangyc@nwnu.edu.cn; Tel: +86-931-7970237.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873102).

国家自然科学基金(20873102)资助项目

明在室温条件下只有 Sc^+ 、 Y^+ 、 La^+ 、 Ti^+ 、 Zr^+ 、 Hf^+ 、 Nb^+ 、 Ta^+ 和 W^+ 九个前过渡金属离子可以从 CO_2 中夺取 O, 其它过渡金属离子只能形成 $\text{M}^+(\text{CO}_2)$ 结构的加合物. 王永成等^[10]对 Y^+ 、 Zr^+ 、 Nb^+ 和 Yang 等^[12]对 W^+ 在气相中与 CO_2 的反应进行了理论计算, 从理论上证实了 Y^+ 、 Zr^+ 、 Nb^+ 和 W^+ 均可以使 C—O 键活化, 这些过渡金属离子从 CO_2 中夺取 O 在热力学上是可行的, 但在动力学上属自旋禁阻反应. 为了进一步深入理解过渡金属离子活化 C—O 键自旋禁阻反应的微观机理, 本文以 Böhme 实验报道^[10]为依据, 在文献[12]结论的基础上, 对气相中 W^+ 活化 C—O 键的非绝热反应做了更深入的探讨, 优化了不同势能面之间的最低能量交叉点(MECP), 通过计算 MECP 处的自旋-轨道耦合常数大小, 推测不同势能面之间发生系间窜越的难易程度.

1 计算方法

密度泛函理论(DFT)已广泛用于过渡金属化学的理论计算, 其可靠性已被同行们所公认^[13]. 因此, 我们用密度泛函中的 UB3LYP 方法, C、O 采用 6-311+G(3d)基组, W^+ 用含相对论校正的赝势基组(SDD), 分别对反应体系的六、四和二重态的三个反应势能面上的所有反应物、产物、中间体和过渡态的构型进行了全参数优化, 并通过频率分析, 证实了各反应物、中间体和产物的能量是局部极小, 各过渡态的构型都有唯一振动虚频. 对三个势能面上的每一鞍点均通过内禀反应坐标(IRC)计算, 验证了反应坐标从鞍点分别走向反应物和产物.

在自旋禁阻反应中, 必然涉及到反应体系在不同自旋态势能面之间的系间窜越(ISC). 根据非绝热理论^[14], 系间窜越过程中的自旋翻转是靠轨道磁矩与自旋磁矩相互作用来实现的. 因此, 在势能面交叉点附近自旋-轨道耦合(SOC)作用的大小是体系能否发生系间窜越的关键所在. 为了估算不同自旋态势能面交叉处自旋-轨道耦合作用的大小, 判断能否发生有效的系间窜越, 本文首先运用了Yoshizawa等^[15]的内禀反应坐标垂直激发单点计算方法, 估计出不同自旋态透热势能面之间的交叉点(CP). 再以 CP 构型为依据, 运用 Harvey 方法^[16]优化得到最低能量交叉点(MECP)和交叉点能量 E_{MECP} , 然后运用 GAMESS 程序, 选择合适的活性轨道空间, 计算 MECP 处自旋-轨道耦合常数. 主要计算工作采用 Gaussian 03 程序^[17]完成.

2 结果与讨论

2.1 反应路径的确定

W^+ 的基态为高自旋态, 其电子组态为 $6s5d^4(^6D)$, 分布约76.8%, 第一激发态 $6s5d^4(^4F)$, 分布约6.1%^[18], 其余部分是包含二重态的高激发态. 为了能全面探讨可能发生的反应机理, 本文分别计算了反应体系在六、四和二重态下三个不同自旋态的反应势能面, 其反应物、中间体(IM)、过渡态(TS)及产物的主要结构参数见图 1. 不同自旋态下 W^+ 与 CO_2 在三个势能面上的反应路径所涉及的驻点能量(经零点能校正)相关情况见图 2.

Sodupe 等^[19]的计算研究表明, 当过渡金属离子与 CO_2 反应时, 初始复合物构型是 O 端单配位的线型结构, 文献[4,12]的计算结果也证实了第五、六周期前过渡金属离子与 CO_2 反应时与 O 端连接, 形成较为稳定的近似线型结构初始复合物的有利结合方式. 本文改用了更高的计算基组, 计算结果与文献[12]结果除初始复合物相似以外, 反应路径有所不同. 文献[12]中六、四重态势能面交叉点位于 ^4TS 之前, 其后又有一个四、二重态势能面交叉点, 最后产物是以二重态离开反应通道.

由图 2 可见, W^+ 的基态(6D)能量低于第一激发态(4F)能量约 $150.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以 W^+ 以基态(6D)高自旋态进入反应通道与 CO_2 形成较为稳定的初始反应物 $^6\text{IM1}$, 过程放热为 $118.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 而产物复合物 $[\text{OW-CO}]^+$ 以二、四重态(低自旋态)最为稳定, 其中 $^2\text{IM2}$ 与 $^4\text{IM2}$ 之间的能量相差很小(约 $1.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 这类以高自旋态进入、以低自旋态离开反应通道的自旋禁阻反应, 必然会在反应通道某处出现势能面的交叉. 通过对诸 IRC 坐标各点结构和能量的对照分析, 在过渡态 ^2TS 、 ^4TS 之后与 ^6TS 之前分别出现有六、四和六、二重态之间的势能面交叉(交叉点分别用 CP1 和 CP2 表示), 而且 CP1 的能量明显低于 CP2 的能量. 图 2 为三个势能面上的反应路径和相关能量示意图(为了能在图 2 中标出 CP1 的大致位置和所计算的交叉点能量 E_{CP1} , 中间体 $^6\text{IM1}$ 、过渡态 ^4TS 与 ^6TS 、 $^4\text{IM2}$ 之间用曲线连接). 在六、二重态交叉点 CP2 处, 总自旋的改变值 $\Delta S > \pm 1$, 根据旋-轨耦合选择定则^[20], 此处的总自旋的改变值 $\Delta S \neq \pm 1$, 自旋-轨道耦合矩阵元 H_{12} 必等于零, 即自旋-轨道耦合作用为零, 说明不会发生电子的自旋翻转, 因此本文不考虑此点的势能面交叉问题. 在 CP1 处总自旋的改变值 ΔS 满足旋-轨耦合选择定

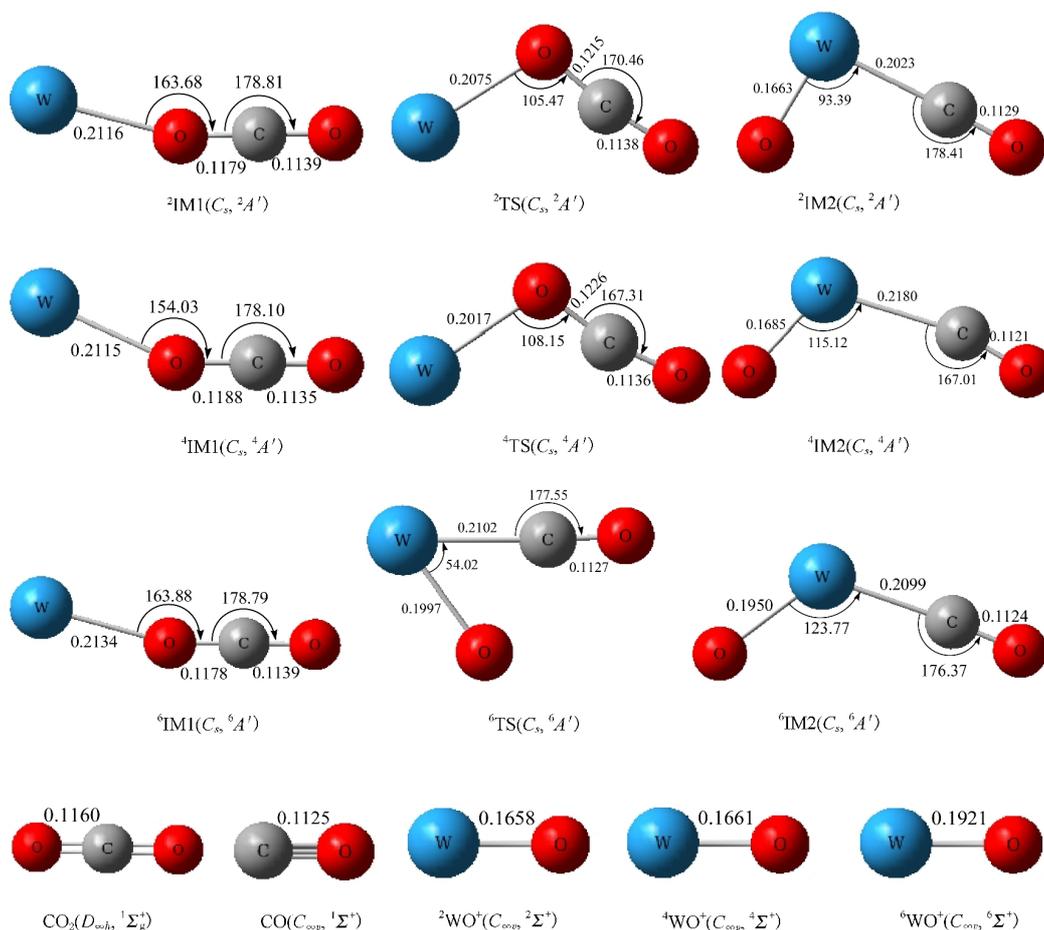


图 1 势能面上各驻点的几何构型

Fig.1 Geometries of the critical points on the potential energy surface
bond length in nm, bond angle in degree

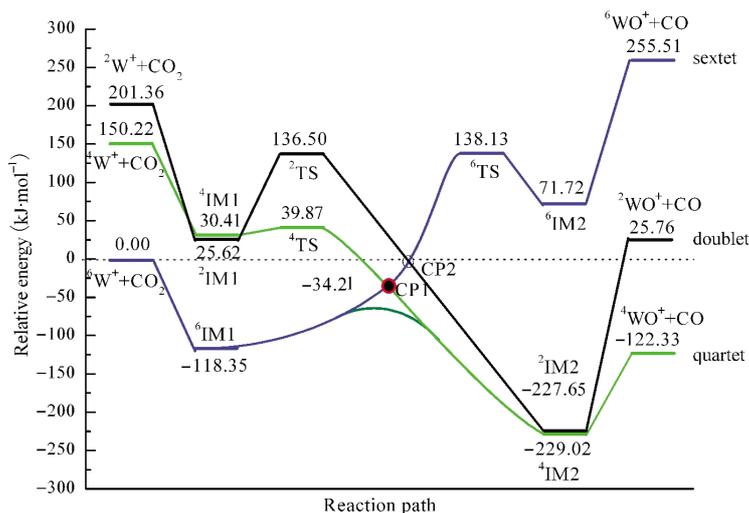


图 2 W⁺ + CO₂ 在三个势能面上的反应路径示意图

Fig.2 Diagram for the reaction of W⁺+CO₂ on three spin state potential energy surfaces

则的非零条件($\Delta S = \pm 1$), 具有发生电子自旋翻转的可能性.

假如在 CPI 处能够发生系间窜越, 反应体系从能量最低的六重态反应复合物 ⁶IM1 开始沿着 ⁶IRC

路径到达 CP1, 然后经系间窜越, 反应体系由六重态势能面跨越到四重态势能面上, 因为在 CP1 处两势能面的势能梯度反号, CP1 可视为鞍点, 相应能量 E_{CP1} 可近似为鞍点能量^[21-22], 于是由 6IM1 到 4IM2 非绝热过程的反应能垒为 $84.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由此可见, 如果在 CP1 附近能有效地发生系间窜越, 由于六、四重态势能面的交叉, 使得反应能垒大大降低, 提高了整个自旋禁阻反应速率. 在 CP1 之后, 反应体系沿着势能较低的四重态势能面到达能量最低的 W^+ 插入产物 ${}^4IM2({}^4[OWCO]^+)$. 在 ${}^4[OWCO]^+$ 中, 计算的 $W-C$ 键的伸缩振动频率(294 cm^{-1})远低于 $W-O$ 键的伸缩振动频率(1037 cm^{-1}), 说明 $W-C$ 键相对松弛, 很容易分解为 CO 和能量相对最低的 ${}^4WO^+$ 最终产物. 综上所述, 最低能量反应路径应该是: ${}^6W^+ + CO_2 \rightarrow {}^6IM1 \rightarrow CP1 \rightarrow {}^4IM2 \rightarrow {}^4WO^+ + CO$. 总反应为放热反应, 放热量约 $122.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

从 6IM1 到 4IM2 是 W^+ 活化 $C-O$ 键的过程, 此过程经历了由六重态到四重态的系间窜越和 W^+ 插入 $C-O$ 键的连续步骤. 为了能更深入地理解先窜越后插入的过程次序, 本文根据亲氧性的定义^[2], 分别计算了 ${}^6W^+$ 、 ${}^4W^+$ 和 CO 的亲氧性(OA). 计算结果表明, 它们的亲氧性分别为: $OA({}^6W^+) = 544.34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $OA({}^4W^+) = 1072.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $OA(CO) = 799.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由此可见, $OA({}^6W^+)$ 小于 $OA(CO)$, ${}^6W^+$ 不可能从 CO_2 中夺得氧; 相反, 因 $OA({}^4W^+)$ 大于 $OA(CO)$, ${}^4W^+$ 较容易地从 CO_2 中夺得氧使体系能量降低. 通过对亲氧性的计算结果与图 1 相关结构进行综合分析, W^+ 对 $C-O$ 键的活化与 W^+ 插入 $C-O$ 键的过程必须先经过自旋态的改变, 再在四重态势能面上进行插入.

2.2 MECP 的计算及轨道分析

为了能较为准确地确定六、四重态势能面之间的交叉点位置, 详细深入地了解势能面交叉处的系间窜越行为, 首先运用 Yoshizawa 内禀反应坐标垂直激发单点计算方法^[15]估计出 CP1 的大致位置. 基于反应体系以六重态进入反应通道的分析结论, 特选择六重态势能面的内禀反应坐标(6IRC)为前段最低能量反应路径, 计算了 6IRC 上诸点构型的四重态垂直激发能, 这些能量点构成的势能曲线就是 6IRC 在四重态势能面上的垂直投影, 此线与 4IRC 曲线的交点即为 CP1 点 (但不是最低能量交叉点). 用此方法找到的 CP1 构型属 C_s 点群, CP1 的能量 $E_{CP1} = -255.3050 \text{ hartree}$ (未经零点能校正), CP1 位置及结构如图 3 所示. 因为两势能面交叉缝(crossing seam)

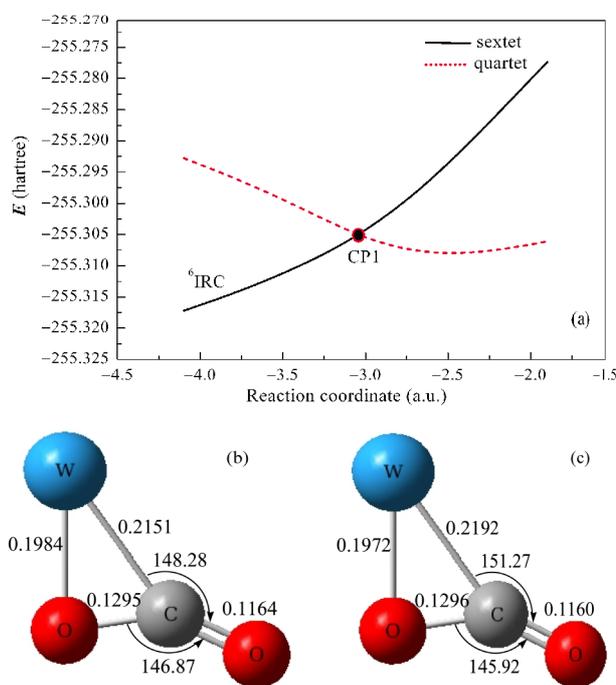


图 3 6IRC 曲线上 CP1 的位置(a)及 CP1 (b)和 MECP (c)的构型

Fig.3 Location of the CP1 on 6IRC curve (a) and the geometries of CP1 (b) and MECP (c)

bond length in nm, bond angle in degree

是 $3N-7$ 维的超曲面, 在交叉缝上必存在能量最低的交叉点^[16]. 为了准确找到 MECP, 本文运用由 Harvey 教授提供的 MECP 程序, 在 CP1 构型基础上优化得到了 MECP 构型(也为 C_s 点群, 如图 3 所示), 相应能量 $E_{MECP} = -255.3055 \text{ hartree}$. 比较 CP1 与 MECP 的构型与能量, 二者相差很小.

假设在 MECP 处能够发生系间窜越, 反应体系由六重态变到四重态, 并要维持构型与能量不变, 体系的前线轨道能量和占据数在系间窜越前后必然会发生较大的调整. 本文通过自旋非限制轨道分析计算, 从六重态经系间窜越到四重态的前线轨道能量和占据数如图 4 所示. 由图可见, 六重态的最高单占据轨道 $3a'$ 上的 α 电子经翻转变为 β 电子进入到最低单占据轨道 $1a'$ 上. 在系间窜越前后, 前线轨道能量数值变化较大.

2.3 自旋-轨道耦合(SOC)常数计算

如前所述, W^+ 活化 CO_2 属自旋禁阻反应, 在 MECP 处反应体系能否发生有效的系间窜越是整个反应过程的关键. 在 MECP 近区由于六重态与四重态之间能量相差很小, 电子运动与核运动之间因存在耦合作用而不能分离, 使得 Born-Oppenheimer 绝热近似失效. 事实上, 在 MECP 附近反应体系实际

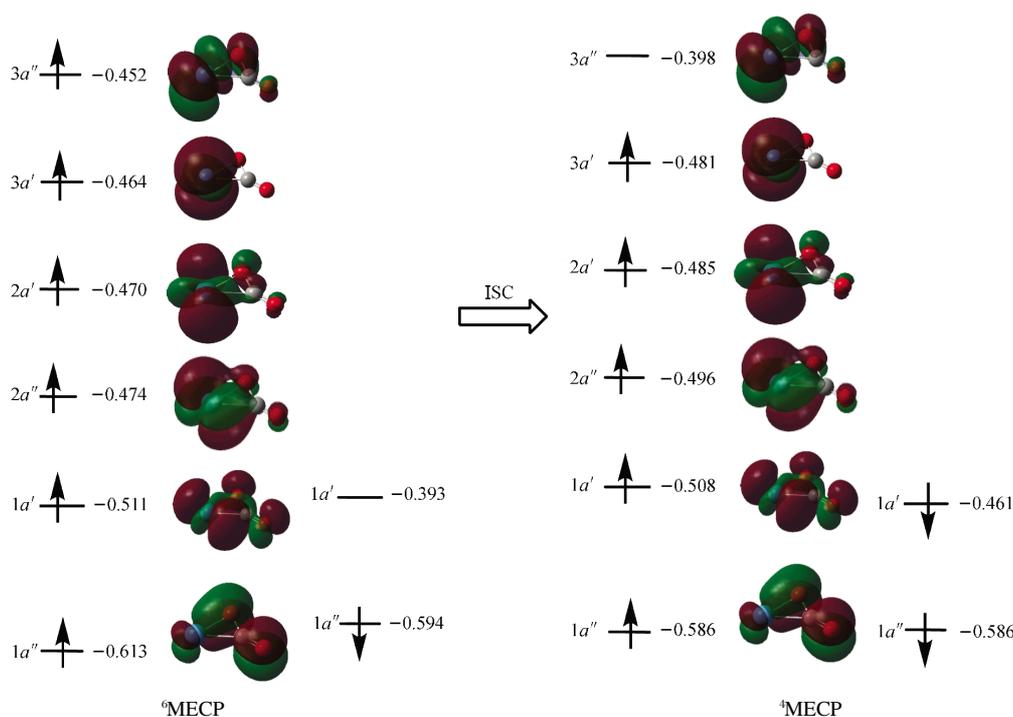


图 4 MECP 处前线轨道能级图

Fig.4 Schematic representation of the frontier molecular orbital for MECP
energy in hartree

是六重态和四重态的混合态,其动力学行为十分复杂.理论化学家认为^[14],在不同自旋态势能面交叉区发生的电子自旋翻转是由电子的自旋磁矩与轨道磁矩相互作用的结果,自旋-轨道耦合常数越大,使得电子的自旋翻转越容易发生.

根据单电子近似自旋-轨道耦合 Hamiltonian 算符定义^[22]

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_k \left(\frac{Z_k^*}{r_{ik}^3} \right) \mathbf{L}_{ik} \cdot \mathbf{S}_i$$

其中 i 为电子序号, $\frac{\alpha^2}{2} = \frac{e^2}{4\pi m_e c^2}$ 为精细常数, e 为电子电荷, m_e 为电子静止质量, c 为光速, Z_k^* 为第 k 原子的有效核电荷; \mathbf{L}_{ik} 和 \mathbf{S}_i 分别为轨道角动量和自旋角动量算符; r_{ik} 为第 i 电子与第 k 核之间的距离.

本文采用 Gordon 等^[20]的有效核电荷,选用 10 个活性轨道的活性轨道空间,运用 GAMESS 程序计算了 MECP 处六、四重态之间自旋-轨道耦合常数,其值为 494.95 cm^{-1} . 较大的自旋-轨道耦合常数除反映了重金属原子 W 有较强的自旋-轨道耦合作用之外,同时也说明了在较强的自旋-轨道耦合作用的促进下,在 MECP 处很容易发生电子的自旋翻转,使得反应体系以较高的跃迁几率由六重态势能面窜越到四重态势能面上. 由于在势能面交叉区自旋-轨道耦

合作用较强,两势能面回避交叉能较大 ($2H_{12} = 11.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),相应地又降低了反应势垒,为反应提供了一条能垒较低的低能反应路径,可认为反应体系沿着较为光滑、平坦的低势能面绝热地越过势能面交叉区^[23],使得反应速率有所提高. 此研究结论为 Böhme 的实验^[10]中 W⁺催化分解 CO₂ 具有较大的速率常数的实验结果给出了合理的理论解释.

3 结论

通过对气相中 W⁺活化 CO₂ 分解反应机理的计算结果分析,得出以下结论: (1) 反应开始 W⁺以高自旋六重态 (⁶D) 与 CO₂ 结合,形成氧端单配位的初始反应复合物,由于 ⁶W⁺的亲氧性低于 CO 的亲氧性,而 ⁴W⁺的亲氧性高于 CO 的亲氧性,只有 ⁴W⁺具备从 CO₂ 中夺氧的能力,较强的 ⁴W⁺亲氧性决定了反应必然在能量较低的四重态势能面上进行; (2) 在过渡态 ⁶TS 前与 ⁴TS 后出现了六重态与四重态势能面交叉,在 MECP 处较大的自旋-轨道耦合常数反映了反应体系从六重态势能面窜越到四重态势能面上具有较大的跃迁几率. 此外,较强的自旋-轨道耦合作用使得回避交叉能 ($2H_{12}$) 较大,为反应体系提供了一条较为平坦的绝热势能面,使得 W⁺活化 CO₂ 自旋禁阻反应速率有所提高; (3) 最有利的低能反应路径

为: ${}^6\text{IM1} \rightarrow \text{CP1} \rightarrow {}^4\text{IM2} \rightarrow {}^4\text{WO}^+ + \text{CO}$, 放热量为 $122.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

致谢: 衷心感谢英国 Bristol 大学 Harvey 教授为我们免费提供 MECPP 程序!

References

- 1 Plane, J. M. C.; Rollason, R. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, **92**: 4371
- 2 Futerko, P. M.; Fontijn, A. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 7004
- 3 Ritter, D.; Weisshaar, J. C. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 1576
- 4 Wang, Y. C.; Yang, X. Y.; Geng, Z. Y.; Liu, Z. Y.; Chen, X. X.; Gao, L. G. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, **64**: 2310 [王永成, 杨晓燕, 耿志远, 刘泽玉, 陈晓霞, 高立国. 化学学报, **2006**, **64**: 2310]
- 5 Narayan, S. A.; Futerko, P. M.; Fontijn, A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 290
- 6 Campbell, M. L.; McClean, R. E. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 7942
- 7 Stirling, A. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 6565
- 8 Delable, A.; Vinckier, C.; Flock, M.; Pierloot, K. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 5479
- 9 Stirling, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 4058
- 10 Koyanagi, G. K.; Böhme, D. K. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 1232
- 11 Mebel, A. M.; Morokuma, K.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**: 7414
- 12 Yang, X. Y.; Wang, Y. C.; Geng, Z. Y.; Liu, Z. Y.; Chen, X. X.; Gao, L. G. *J. Mol. Struct.-Theochem*, **2007**, **807**: 49
- 13 Su, M. D.; Chu, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 4229
- 14 Poli, R.; Harvey, J. N. *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, **32**: 1
- 15 Yoshizawa, K.; Shiota, Y.; Yamabe, T. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **111**: 538
- 16 Harvey, J. N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W. *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, **99**: 95
- 17 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03. Revision E.01. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2004
- 18 Koyanagi, G. K.; Caraiman, D.; Blagojevic, V.; Bohme, D. K. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**: 4581
- 19 Sodupe, M.; Branchadell, V.; Rosi, M.; Bauschlicher, C. W. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, **101**: 7854
- 20 Fedorov, D. G.; Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, **22**: 551
- 21 Harvey, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, **9**: 331
- 22 Lorquet, J. C. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 4778
- 23 Danovich, D.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**: 1773