

[文章编号] 1000-9035(2011)05-0354-04

# Ca<sup>+</sup> 催化的 N<sub>2</sub>O + CO 反应机理的理论研究

左明辉<sup>\*1</sup>, 许海霞<sup>1</sup>, 刘慧玲<sup>2</sup>, 崔术新<sup>1</sup>, 李丽丽<sup>1</sup>, 牛英英<sup>1</sup>

(1. 牡丹江师范学院化学化工学院, 黑龙江 牡丹江 157012;

2. 吉林大学理论化学研究所, 吉林 长春 130021)

**[摘 要]** 采用 B3LYP/ce-pVTZ 理论水平系统研究了 Ca<sup>+</sup> 离子催化 N<sub>2</sub>O + CO → N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 反应的微观机理. 反应分两步进行: 第一步 Ca<sup>+</sup> 夺取 N<sub>2</sub>O 中的 O 原子有两条反应通道, 其中优势通道为 Ca<sup>+</sup> 金属离子与 N<sub>2</sub>O 分子中 O 作用, 形成线性分子复合物, 活化 N<sub>2</sub>O 分子中的 N—O 键, 之后的反应路径为 O—N 键断裂机理; 第二步为 CaO<sup>+</sup> 金属氧化物阳离子与 CO 反应, 反应过程遵循插入消除机理. 纵观整个 Ca<sup>+</sup> 金属离子催化过程, 计算结果表明反应不需要吸收能量, 大约放热 358 kJ·mol<sup>-1</sup>, 所得计算结论与实验结果吻合, Ca<sup>+</sup> 是将 N<sub>2</sub>O, CO 转化为 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 这一循环催化反应的理想金属阳离子催化剂.

**[关键词]** N<sub>2</sub>O; 金属阳离子; 反应机理; 密度泛函理论

**[中图分类号]** O 641

**[学科代码]** 150·30

**[文献标识码]** A

金属阳离子及其氧化物参与的催化过程广泛存在于环境和工业生产过程中, 研究金属阳离子及其氧化物的催化反应机理对设计和改进催化剂具有重要的理论和实际意义<sup>[1-2]</sup>. 金属阳离子催化的 O 原子转移反应(AO + B—A + BO) 是工业合成、生物过程以及环境化学中一类特别重要的反应.

开发绿色高效的选择性氧化催化剂一直是当前研究的热点<sup>[3]</sup>. 因此, 开发用于 N<sub>2</sub>O 与 CO、小分子烃的 O 原子转移反应的高效、环保催化剂对化工合成、环境保护有着重要的现实意义. N<sub>2</sub>O 和 CO 是 2 种常见的大气污染物, N<sub>2</sub>O 对大气层中的臭氧层具有较强的破坏作用, 并且 N<sub>2</sub>O 会产生温室效应, CO 则是一种有毒气体, 随着人们环保意识的不断增强, 有效控制氮氧化物对大气污染的影响已经十分必要<sup>[4-5]</sup>. 寻找有效消除或减少氮氧化物的途径是大气和燃烧化学的重要课题, 选择 CO 还原氮氧化物使之成为无毒性的 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 成为消除氮氧化物以及 CO 污染的一种较理想途径. 因此, 人们利用各种实验技术, 开展了大量金属离子直接或以 CO 做还原剂催化分解 N<sub>2</sub>O 的研究<sup>[6-8]</sup>.

根据 Blagojevic 等的实验结果<sup>[8]</sup>: 由金属阳离子 M<sup>+</sup> 催化 N<sub>2</sub>O 和 CO 转化为 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的循环过程(见图 1), 得知碱土金属 Ca<sup>+</sup> 对该反应转化可能具有好的催化作用. 在地球上的中间层和较低的热层存在着金属和金属离子, 它的主要来源是每天进入大气层的 50 ~ 100 t 星际尘埃, 产生的金属原子和离子层延伸近 80 ~ 120 km, 分别在 423. 67 和 393. 37 nm 处使用地面激光雷达技术可以观测到 Ca 和 Ca<sup>+</sup> 层<sup>[9]</sup>. 因此, 研究

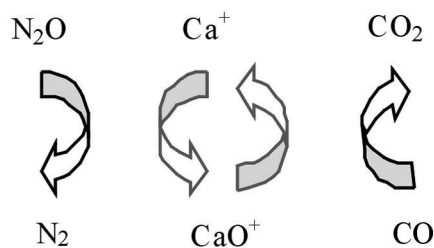


图 1 Ca<sup>+</sup> 催化 N<sub>2</sub>O 与 CO 反应循环示意图

Ca<sup>+</sup> 催化标题反应对大气和星际化学有一定的意义. 本文以 Blagojevic 等的实验研究为依据, 运用密度泛

收稿日期: 2011-06-08

基金项目: 牡丹江师范学院博士科研启动基金资助项目 (MSB200907, MSB200908); 牡丹江师范学院教学改革工程建设项目 (11-XJ12063); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (11551511).

联系人简介: 左明辉 (1978-), 男, 博士, 讲师, 主要从事反应机理理论研究.

E-mail: zuomh78@gmail.com

函(DFT)理论对目标反应进行了比较深入全面的计算研究, 构建了二重电子态势能面, 并从热力学角度探讨了该反应循环催化过程, 本文实验的一些结论可为进一步实验研究该反应提供理论参考。

## 1 计算方法

全部计算利用 Gaussian03 程序进行<sup>[10]</sup>. 所有反应物、产物、中间体及过渡态的几何构型与频率在 B3LYP/ce-pVTZ 水平上优化获得<sup>[11-13]</sup>. 稳定点的性质通过对其构型进行振动频率分析来确认, 反应物和产物所有的频率全部为正值, 而过渡态有且仅有 1 个虚频. 在同一理论计算水平上采用内禀反应坐标 IRC 确定了过渡态与反应物或产物的关系, 获得了最小能量路径。

## 2 结果与讨论

在 B3LYP/ce-pVTZ 水平下优化得到反应中的反应物、产物、中间体、过渡态的几何结构见图 2. 为了方便讨论, 我们将反应物的总能量设为零点能量. 图 3 是通过反应物、中间体、过渡态以及产物的连接关系和相对能量绘制的势能面示意图。

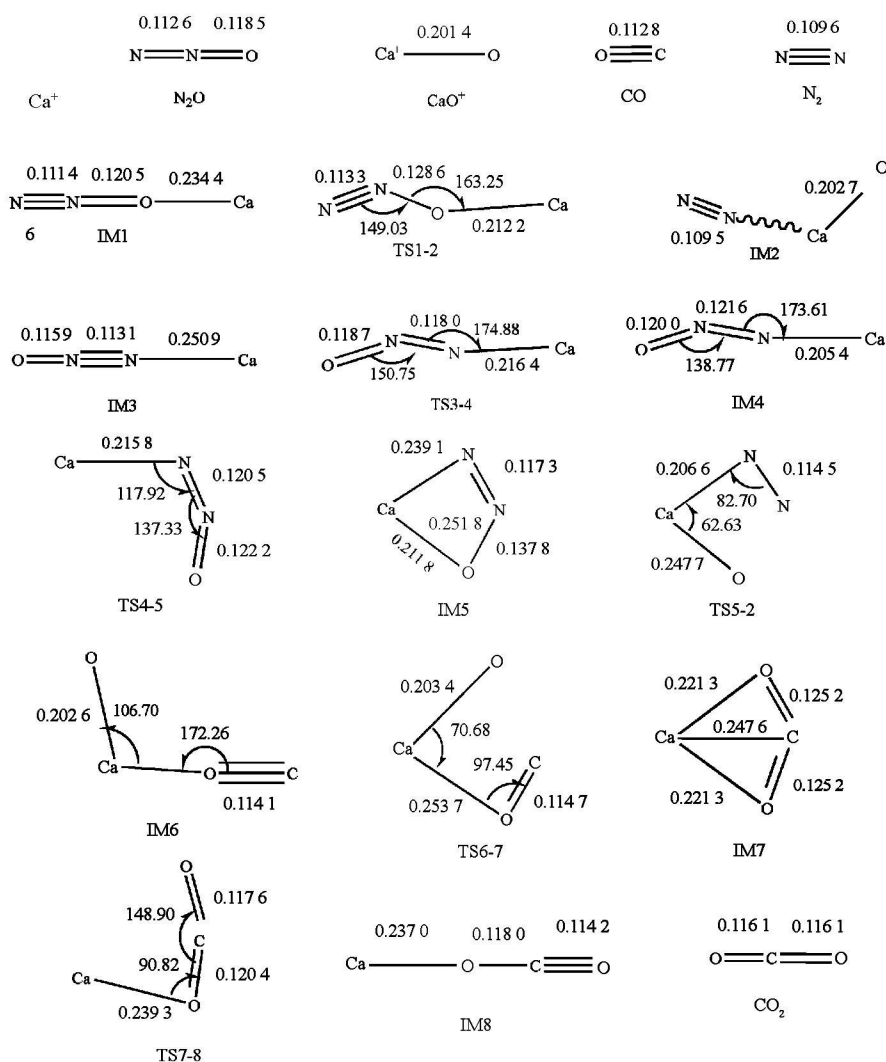


图 2 在 B3LYP/ce-pVTZ 理论水平上优化的反应物、产物、重要的异构体、过渡态的几何结构

## 2.1 $\text{Ca}^+$ 与 $\text{N}_2\text{O}$ 的反应过程

$\text{N}_2\text{O}$  是直线形分子, 通过 NBO 分析, 所属  $\text{N}_2\text{O}$  的  $\text{N}(1), \text{N}(2), \text{O}(3)$  的自然电荷分布分别为  $-0.08147, 0.40290, -0.32144$ , 从静电作用和空间位阻的影响考虑,  $\text{Ca}^+$  与  $\text{N}_2\text{O}$  的反应有 2 种最可行的反应入口:  $\text{Ca}^+$  可以直接从  $\text{N}_2\text{O}$  中 O 端进攻, 也可以直接从  $\text{N}_2\text{O}$  端  $\text{N}(1)$  原子进攻结合形成中间体. 由图 2 和 3 所示, 当  $\text{Ca}^+$  离子与  $\text{N}_2\text{O}$  相互靠近时, 粒子间发生相互作用, 形成 2 种复合物 IM1 和 IM3. IM1 是  $\text{Ca}^+$  离子与  $\text{N}_2\text{O}$  分子中的 O 原子结合, 生成的线性结构复合物, 属于  $C_{\infty v}$  对称性,  $2A'$  电子态, 2 反应物能量经过耦合放热为  $61.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; IM3 是  $\text{Ca}^+$  离子与  $\text{N}_2\text{O}$  分子的端 N 相互作用, 形成的线性结构复合物, 为  $C_{\infty v}$  对称性,  $2A'$  电子态, 2 个反应复合物经耦合放热为  $58.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 从热力学角度分析, 两者中 IM1 较 IM3 的形成更为有利. 沿着反应路径, IM1 经过渡态 TS1-2 ( $C_s, 2A'$ ) 生成复合物 IM2, 而 IM3 需经过渡态 TS3-4, TS4-5 和 TS5-2, 生成复合物 IM2, 从图 3 中我们可以看到 2 条反应路径中过渡态 TS1-2 的位垒比 TS3-4 低  $20.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 从动力学角度考虑, IM1+TS1-2 $\rightarrow$ IM2 的反应路径更为有利, 所以该步反应遵循 O-N 键断裂机理. 势能面分析二者能量都低于反应物, 反应不需要外界供给能量, 整个反应是放热的. 因此, 能量最有利的反应途径为  $\text{Ca}^+ + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{TS1-2} \rightarrow \text{IM2} \rightarrow \text{CaO}^+ + \text{N}_2$ , 反应放热  $157.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 实验测到有  $169 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  热量放出<sup>[14]</sup>.

## 2.2 $\text{CaO}^+$ 与 $\text{CO}$ 的反应过程

由图 3 可以看出, 起始反应物  $\text{CaO}^+$  进攻  $\text{CO}$  相应形成反应复合物 IM6, IM6 经过一个重要的成环过渡态 TS6-7, 形成四元环 IM7. 伴随一个  $[\text{Ca}-\text{OCO}]^+$  键的拉长之后, 进一步的反应是 IM7 转变成 IM8. 根据最低能量反应路径原理, 经 TS6-7 和 TS7-8 生成 IM8 在能量上有利, 所得最优反应通道为  $\text{CaO}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{IM6} \rightarrow \text{TS6-7} \rightarrow \text{IM7} \rightarrow \text{TS7-8} \rightarrow \text{IM8} \rightarrow \text{Ca}^+ + \text{CO}_2$ . 简言之, 这个反应经过了一个重排过程. 反应放热  $200.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

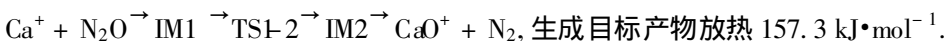
## 2.3 $\text{Ca}^+$ 催化 $\text{N}_2\text{O}$ 与 $\text{CO}$ 反应过程的特点

$\text{Ca}^+$  催化  $\text{N}_2\text{O}$  与  $\text{CO}$  反应过程, 有以下结论: (1) 在活化  $\text{N}_2\text{O}$  分子中 N-O 键的过程中,  $\text{Ca}^+$  金属离子与  $\text{N}_2\text{O}$  分子中 O 作用, 形成线性分子复合物, 之后的反应路径遵循 O-N 键断裂机理,  $\text{Ca}^+$  金属离子与  $\text{N}_2\text{O}$  的反应是放热过程, 不需要吸收能量. (2)  $\text{CaO}^+$  金属氧化物阳离子与  $\text{CO}$  反应过程为插入消去机理, 反应为放热反应. 纵观整个催化过程大约放热  $358 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 3 结论

采用 B3LYP/ce-pVTZ 理论水平系统研究了  $\text{Ca}^+$  离子催化  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$  反应的微观机理, 得到如下结论:

(1)  $\text{Ca}^+$  和  $\text{N}_2\text{O}$  反应的夺氧过程有 2 条反应通道, 比较有利的途径为



(2)  $\text{CaO}^+$  和  $\text{CO}$  氧转移反应通道为  $\text{CaO}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{IM6} \rightarrow \text{TS6-7} \rightarrow \text{IM7} \rightarrow \text{TS7-8} \rightarrow \text{IM8} \rightarrow \text{Ca}^+ + \text{CO}_2$  反应放热  $200.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(3) 整个催化过程放热大约  $358 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^+$  金属离子体系催化  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$  过程不需要吸收能量, 是理想的金属阳离子催化剂.

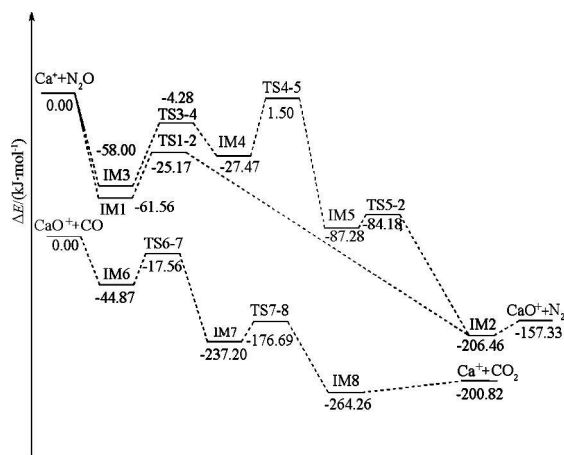


图 3 在 B3LYP/ce-pVTZ 理论水平下, 二重态的反应势能面示意图

## [参 考 文 献]

- [1] NIU S, HALL M B [J]. Chemical Reviews, 2000, 100(2): 353-406.
- [2] TORRENT M, SOLÀ M, FRENKING G. [J]. Chemical Reviews, 2000, 100(2): 439-494.
- [3] FLANE J M, VON DRAK T, BROADLEY S, et al. [J]. J Phys Chem A, 2006, 110, 7874-7881.
- [4] 潘亚茹, 唐沂珍, 孙静俞, 等. [J]. 分子科学学报, 2009, 25(6): 379-384.
- [5] 左明辉, 黄旭日, 崔术新, 等. [J]. 分子科学学报, 2010, 26(4): 272-275.
- [6] BOHME D K, SCHWARZ H [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(16): 2336-2354.
- [7] LAVROV V V, BLAGOJEVIC V, KOYANAGI G K, et al. [J]. J Phys Chem A, 2004, 108(26): 5610-5624.
- [8] BLAGOJEVIC V, ORLOVA G, BOHME D K [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(10): 3545-3555.
- [9] GERDING M, ALPERS M, VON ZAHN, U, et al. [J]. J Geophys Res-Space Phys, 2000, 105(12): 27131-27146.
- [10] FRISCH M J, TRUCKS, G W, SCHLEGEL H B, et al. [CP]. Gaussian 03, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2003.
- [11] BECKE A D. [J]. J Phys Rev A, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [12] BECKE A D. [J]. J Chem Phys, 1993, 98(2): 1372-1377.
- [13] LEE C, YANG W, PARR R G. [J]. Phys Rev, 1988, B37(2): 785-789.
- [14] SMITH I W M. Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions[M]. London: Butterworth, 1980: 45-47.

## Theoretical investigation on the reaction mechanism of N<sub>2</sub>O + CO catalyzed by Ca<sup>+</sup>

ZUO Ming-hui<sup>\*1</sup>, XU Hai-xia<sup>1</sup>, Liu Hui-ling<sup>2</sup>, Cui Shu-xin<sup>1</sup>, Li Li-li<sup>1</sup>, Niu Ying-ying<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, MuDanjiang Normal University, MuDanjiang 157012, China;

2. State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

**Abstract:** The mechanism of the gas-phase reaction N<sub>2</sub>O and CO catalyzed by Ca<sup>+</sup> has been investigated on doublet electronic state potential energy surface. The reactions are studied by using the B3LYP density functional method and the ce-pVTZ basis set. Our calculated results show that both steps of the reaction are exothermic and the overall exothermicity is 358 kJ•mol<sup>-1</sup>, which are close to the experimental observations. The O-atom affinities of the correlative species were calculated, which testified that the cyclic, catalytic function of Ca<sup>+</sup> was thermodynamically allowed. Our results may be helpful for future experimental investigation of the title reaction.

**Keywords:** N<sub>2</sub>O; metal cation; reaction mechanism; density functional theory