

# 气相中二氧化铁活化 H-H 键的理论研究

陈晓霞<sup>1</sup>, 司玉冰<sup>2</sup>, 陈超<sup>3</sup>

(1. 四川理工学院化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 黄河科技学院纳米功能材料研究所, 郑州 450006; 3. 四川理工学院高性能科学与工程计算中心, 四川 自贡 643000)

**摘要:**运用密度泛函 DFT//CCSD(T)//B3LYP/6-311G(2d,p) 的方法对  $\text{FeO}_2^+ + \text{H}_2$  生成产物  $[\text{FeO}^+ + \text{H}_2\text{O}]$  的反应的微观机理进行了研究,探索了发生在四重态和六重态两个势能面上的反应通道,揭示了  $\text{FeO}_2^+$  活化 H-H  $\sigma$  键的微观机理。研究表明:该反应是一个放热反应,在反应过程中发生了势能面交叉现象,在整个反应路径中发生了两次自旋翻转的现象,属于 Hammond 假设的第四种情况;自旋翻转在整个反应过程中起了关键作用,且在很大程度上影响了反应效率和反应速率。

**关键词:**密度泛函;H-H  $\sigma$  键活化;势能面交叉现象;两态反应

**中图分类号:**O641.12

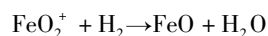
**文献标志码:**A

## 引言

过渡金属之所以参与了自然界和大规模工业生产中的许多催化过程,是因为它们可以采用不同的氧化态、可形成不同的化学键<sup>[14]</sup>。近十几年来,涉及过渡金属氧化物的化学反应越来越显示了其重要地位,由于它们具有较高选择性和较高的活性,所以被广泛用于异相催化过程。因此,涉及过渡金属氧化物的化学反应引起了广泛的关注<sup>[5-8]</sup>,尤其是过渡金属氧化物和烃类化合物的反应引起了气相化学动力学家的浓厚兴趣<sup>[9-13]</sup>。通常认为,如果要解释过渡金属作为催化剂在催化过程中的具体作用,就必须深刻理解它断裂牢固单键的机理。因此, $\text{H}_2$  被选为最理想的模型体系。因为可以对这一简单体系进行高精度的理论计算从而得到断裂 H-H 键过渡态的准确信息,所以这一体系的研究也为其他键的活化提供了基准<sup>[14-15]</sup>。

金属氧化物离子的反应常伴随有发生在一个以上势能面(PES)交叉区域附近的自旋翻转现象,因此与金属氧化物离子相关的化学反应被公认为是两态反应的

例子,Schröder 在报道中指出两个或多个不同电子态之间的转变伴随发生于反应过程中,而且决定了反应速率和选择性<sup>[3,16]</sup>。王永成、陈晓霞等研究小组已经运用量子化学 DFT 方法对  $\text{VO}_2^+$  和  $\text{CrO}_2^+$  分别与  $\text{H}_2$  的反应进行了系列研究<sup>[17-18]</sup>,较全面系统地探讨了前过渡金属氧化物离子和中间过渡金属氧化物离子  $\text{MO}_2^+$  活化 H-H  $\sigma$  键的微观机理。作为连续报道,本文则探究了后过渡金属氧化物离子  $\text{FeO}_2^+$  与  $\text{H}_2$  的反应:



揭示  $\text{FeO}_2^+$  活化 H-H 键的微观机理。并以此作为研究  $\text{FeO}_2^+$  和烃类化合物反应的范例,且与前过渡金属氧化物离子和中间过渡金属氧化物离子相关反应进行对比研究,从而得出相关重要结论。

## 1 计算方法

利用 B3LYP 方法<sup>[17-19]</sup>在 6-311G(2d,p) 水平上,采用全参数优化的方法,计算所有反应物、过渡态、中间体和产物的结构,并对每个反应驻点进行了频率分析,证实了各反应物、中间体和产物的能量是局部极小,各

收稿日期:2016-08-30

基金项目:四川理工学院科研基金项目(2015KY01)

作者简介:陈晓霞(1981-),女,讲师,硕士,主要从事化学动力学和量化计算方面的研究,(E-mail) cxx8051@163.com

过渡态构型有唯一虚频 ( $\text{NIMG} = 1$ )。用内禀坐标 (IRC) 确认了中间体、过渡态和产物在反应过程中的前后连接关系。同时运用 CCSD(T)/6-311G(2d,p) 方法对每一驻点进行了单点能量校正。两个势能面上的反应物、中间体、过渡态及产物的主要结构参数如图 1 所示。全部工作采用 Gaussian 09<sup>[20]</sup> 程序完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物优化结果

根据文献[21]提供的信息,反应物  $\text{FeO}_2^+$  存在两种不同的自旋多重度:四重态和六重态。利用 B3LYP 方法在 6-311G(2d,p) 水平上对这两种不同自旋多重度基态的结构进行优化(图 1),其中四重态( ${}^4\text{B}_2$ )属于  $\text{C}_{2v}$  点群,两个 Fe-O 键长相等为 0.1563 nm, O-Fe-O 键角为  $113.1^\circ$ ;六重态( ${}^6\text{A}_1$ )也属于  $\text{C}_{2v}$  点群,两个 Fe-O 键长相等为 0.1634 nm, O-Fe-O 键角为  $89.7^\circ$ ,能量较四重态低  $65.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (CCSD(T) 结果)。所以,  $\text{FeO}_2^+$  的六重态( ${}^6\text{A}_1$ )为其更稳定的基态。

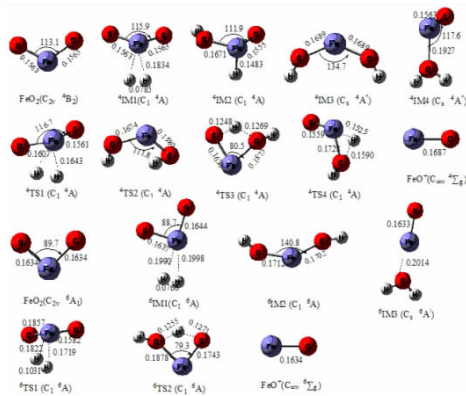


图 1 B3LYP/6-311G(2d,p) 水平上两个势能面上各驻点的几何构型

### 2.2 反应机理

根据计算结果,反应可以发生在两个不同的势能面上,即四重态和六重态势能面。经 CCSD(T)/6-311G(2d,p) 能量校正后的  $\text{FeO}_2$  和  $\text{H}_2$  在两个势能面上的反应路径示意图(图 2)可以看出在两个不同的势能面上的反应路径有所不同。但在两个势能面上的反应都是以  $\text{FeO}_2^+$  与  $\text{H}_2$  相互靠近生成反应复合物 ${}^6\text{IM1}$ 和 ${}^4\text{IM1}$ 开始。在这两个反应复合物中, H-H 键长被拉长到 0.0766 nm 和 0.0785 nm, 与  $\text{H}_2$  分子 H-H 键长 0.0744 nm 较为接近。布居分析(NBO)表明,在生成 ${}^6\text{IM1}$ 和 ${}^4\text{IM1}$ 时,电荷都是由  $\text{H}_2$  分子流向  $\text{FeO}_2^+$ 。

在六重态势能面上,随着反应继续进行,经历了过渡态 ${}^6\text{TS1}$ , H-H 键断裂的两个 H 原子分别向两个氧原

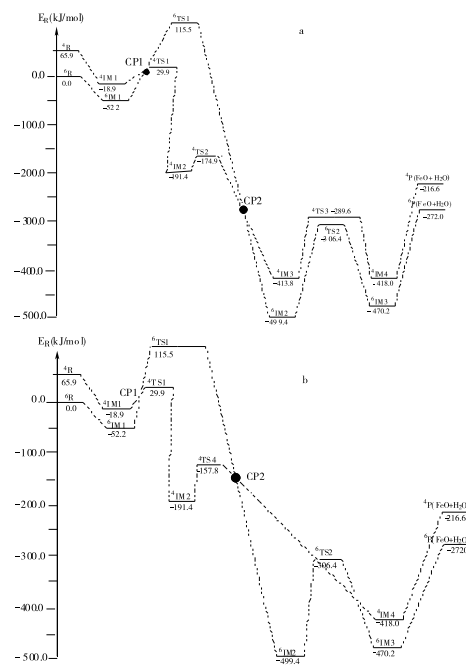


图 2  $\text{FeO}_2$  和  $\text{H}_2$  在两个势能面上的反应路径示意图

子迁移而生成 ${}^6\text{IM2}$ ,然后其中一个 H 原子向另外一个 O 原子上迁移而形成稳定的产物复合物 ${}^6\text{IM3}$ ,最后分解为产物  $\text{FeO}^+$  ( ${}^6\Sigma_g$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

而在四重态势能面上的反应路径与六重态势能面上的不同。该反应可以沿着两条不同的途径(图 2(a)、(b))进行,且这两条途径都先经历了 ${}^4\text{IM1} \rightarrow {}^4\text{TS1} \rightarrow {}^4\text{IM2}$ 的过程,从 ${}^4\text{IM1}$ 到 ${}^4\text{TS1}$ 的能垒只有  $48.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,所以  $\text{FeO}_2^+$  很容易使 H-H 键拉长,使之被活化,其中一个 H 原子与 Fe 原子成键,而另一个 H 原子向其中一个 O 原子迁移形成了 O-H 键。所不同的是:第一条反应途径(图 2(a))中,与 Fe 原子相连的 H 原子先向另一个 O 原子(没有 O-H 键)方向反向迁移并形成 O-H 键,经过过渡态 ${}^4\text{TS2}$ 形成中间体 ${}^4\text{IM3}$ 。然后,该 H 原子从这一个 O 原子上迁移到另一个 O 原子上生成产物复合物 ${}^4\text{IM4}$ 。而在另一条路径(图 2(b))中,经过过渡态 ${}^4\text{TS4}$ 与 Fe 原子相连的 H 原子直接向 O 原子(有 O-H 键)迁移形成第二个 O-H 键,而生成产物复合物 ${}^4\text{IM4}$ 。最后,反应生成产物  $\text{FeO}^+$  ( ${}^4\Sigma_g$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

### 2.3 势能面交叉现象

通过 CCSD(T)/6-311G(2d,p) 方法进行单点能校正计算可知,反应物六重态  $\text{FeO}_2^+$  ( $\text{C}_{2v}$ ,  ${}^6\text{A}_1$ ) 的能量比四重态  $\text{FeO}_2^+$  ( $\text{C}_{2v}$ ,  ${}^4\text{B}_2$ ) 的能量低,产物也是六重态  $\text{FeO}^+$  的能量比四重态的能量低,而在反应过程中 ${}^6\text{TS1}$  的能量高于所有驻点的能量。根据 Hammond 假设<sup>[3]</sup>,推断出在反应过程中发生了势能面交叉现象,属于 Hammond

假设的第四种情况,这是一个较少见的两态反应<sup>[3]</sup>,这与前过渡金属氧化物离子  $\text{VO}_2^+$  和中间过渡金属氧化物离子  $\text{CrO}_2^+$  分别与  $\text{H}_2$  反应体系的势能面交叉现象都有所不同,但与  $\text{FeO}^+$  的反应<sup>[22-23]</sup> 很类似,其特点就是在整个反应路径中发生了两次自旋翻转现象。势能面交叉位置在 ${}^6\text{IM1} \rightarrow {}^6\text{TS1}$  过程中的 CP1 附近和 ${}^6\text{TS1} \rightarrow {}^6\text{IM2}$  过程中的 CP2 附近。总观整个反应,当  $\text{FeO}_2^+$  在六重态势能面上形成稳定的中间体 ${}^6\text{IM1}$  后,反应及时地在势能面交叉点附近通过“系间窜越”转到能量较低的四态势能面上进行,从而降低了活化 H-H 键的过渡态( ${}^4\text{TS1}$ )的能垒,然后反应在四重态势能面上进行,随后反应体系又一次通过“系间窜越”生成能量更低的 ${}^6\text{IM2}$ ,反应又回到六重态势能面上进行,最终生成产物  $\text{FeO}^+$  ( ${}^6\Sigma_g$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}$ 。计算结果表明该反应是一个放热反应 ( $-272.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。所以,自旋翻转在整个反应过程中起了很关键的作用。同时,自旋翻转作为反应机理的一部分极大地影响了反应效率和反应速率。

### 3 结束语

采用密度泛函 DFT//CCSD(T)//B3LYP/6-311G(2d,p)的方法对  $\text{FeO}_2^+ + \text{H}_2$  生成产物 [ $\text{FeO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ] 的反应的微观机理进行了研究。探索了发生在两个势能面上的反应通道。计算结果表明该反应是一个放热反应 ( $-272.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。与前过渡金属氧化物离子  $\text{VO}_2^+$  和中间过渡金属氧化物离子  $\text{CrO}_2^+$  与  $\text{H}_2$  反应体系类似,反应过程中都发生了势能面交叉现象,不同的是在整个反应路径中发生了两次自旋翻转现象,属于 Hammond 假设的第四种情况,这是一个较少见的两态反应。本文研究结果既可以揭示该反应的反应机理,为以后的实验研究提供有用的理论依据,同时也可以为  $\text{FeO}_2^+$  与其他饱和烃、不饱和烃的反应实验研究提供帮助。

### 参考文献:

- [1] ARMENTROUT P B. Chemistry of Excited Electronic States[J]. Science, 1991, 251(1): 175-179.
- [2] FIEDLER A, KRETZSCHMAR I, SCHRÖDER D, et al. Chromium Dioxide Cation  $\text{OCrO}^+$  in the Gas Phase: Structure, Electronic States, and the Reactivity with Hydrogen and Hydrocarbons[J]. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118(10): 9941-9952.
- [3] SCHRÖDER D, SHAIK S, SCHWARZ H. Two-State Reactivity as a New Concept in Organometallic Chemistry[J]. Acc. Chem. Res., 2000, 33(3): 139-145.
- [4] ENGESER M, SCHRÖDER D, SCHWARZ H. Gas-phase dehydrogenation of methanol with mononuclear vanadium oxide cations[J]. Chem. Eur. J., 2005, 11(4): 5975-5983.
- [5] HENRICH V E, COX P A. The Surface Science of Metal Oxides[M]. New York: Cambridge University Press, 1994.
- [6] RAO C N. Transition Metal Oxides [M]. New York: VCH, 1995.
- [7] TAO H B, FANG L W, CHEN J Z, et al. Identification of Surface Reactivity Descriptor for Transition Metal Oxides in Oxygen Evolution Reaction[J]. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138(2): 9978-9985.
- [8] MICHAELA S B, ZOU S H, LISA J E, et al. Revised Oxygen Evolution Reaction Activity Trends for First-Row Transition-Metal, (Oxy)hydroxides in Alkaline Media[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6(6): 3737-3742.
- [9] OYAMA S T, HIGHROWER J W. Catalytic Selective Oxidation[M]. Washington: American Chemical Society, 1993.
- [10] WARREN D K, OYAMA S. Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation[M]. Washington: American Chemical Society, 1996.
- [11] ARGYLE M D, CHEN K D, BELL A T, et al. Ethane Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts[J]. J. Phys. Chem. B., 2002, 106(21): 5421-5427.
- [12] PRASHANT D, ENRIQUE I. Reactivity and Selectivity Descriptors for the Activation of C-H Bonds in Hydrocarbons and Oxygenates on Metal Oxides[J]. J. Phys. Chem. C., 2016, 120(30): 16741-16760.
- [13] TOMOHIRO I, MASAYA S. Transition-Metal-Catalyzed Site-Selective C-H Functionalization of Quinolines beyond  $\text{C}_2$  Selectivity[J]. ACS Catal., 2015, 5(9): 5031-5040.
- [14] MASERAS F, CLOT A L, EISENSTEIN O. Transition Metal Polyhydrides: From Qualitative Ideas to Reliable Computational Studies[J]. Chem. Rev., 2000, 100(2): 601-636.
- [15] 陈晓霞. 气相中过渡金属氧化物  $\text{CrO}_2^+$  活化 H-H

- $\sigma$  键、烷烃 C-H 和 C-C 键的理论研究[D].兰州:西北师范大学,2006.
- [16] SCHWARZ H. On the spin-forbiddensness of gas-phase ion-molecule reactions: a fruitful intersection of experimental and computational studies [J]. *Int. J. Mass. Spectrom.*, 2004, 237(3): 75-105.
- [17] 陈晓霞,王永成,耿志远,等.气相中  $\text{CrO}_2^+$  和  $\text{H}_2$  反应的理论研究[J]. *物理化学学报* 2006, 22(1): 59-64.
- [18] CHEN X X. A theoretical study of H-H  $\sigma$  bond activation catalyzed by  $\text{VO}_2^+$  in gas phase [J]. *Int. J. Quantum. Chem.*, 2012, 112(1): 359-364.
- [19] CHEN X X, XIE B, WANG Y C. A theoretical study of C-H bond of  $\text{CH}_4$  activation catalyzed by  $\text{VO}_2^+$  in gas phase [J]. *Comput. Theor. Chem.*, 2015, 1054 (2): 263-270.
- [20] FRISCH M J. Gaussian 09 (Revision D.01) [M]. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.
- [21] SCHRÖDER D, FIEDLER A, SCHWARZ J, et al. Generation and Characterization of the Anionic, Neutral, and Cationic Iron-Dioxygen Adducts [ $\text{FeO}_2$ ] in the Gas Phase [J]. *Inorg. Chem.*, 1994, 33(9): 5094-5100.
- [22] DANOVICH D, SHAIK S. Spin-Orbit Coupling in the Oxidative Activation of H-H by  $\text{FeO}^+$ . Selection Rules and Reactivity Effects [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(7): 1773-1786.
- [23] SHIOTA Y, YOSHIZAWA K. Methane-to-Methanol Conversion by First-Row Transition-Metal Oxide Ions:  $\text{ScO}^+$ ,  $\text{TiO}^+$ ,  $\text{CrO}^+$ ,  $\text{MnO}^+$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{CoO}^+$ ,  $\text{NiO}^+$ , and  $\text{CuO}^+$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122 (49): 12317-12326.

## Theoretical Study of the H-H Bond Activation by $\text{FeO}_2^+$ in the Gas Phase

CHEN Xiaoxia<sup>1</sup>, SI Yubing<sup>2</sup>, CHEN Chao<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. Institute of Nanostructured Functional Materials, Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450006, China; 3. High Performance Computing Center of Science & Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** The gas-phase reaction of  $\text{FeO}_2^+ + \text{H}_2$  to yield  $\text{FeO}^+ + \text{H}_2\text{O}$  has been studied using density functional theory (DFT) at the DFT//CCSD(T)//B3LYP/6-311G(2d,p). Both high-spin and low-spin potential energy surfaces were characterized in detail. And the reaction mechanism of activation of H-H bond by  $\text{FeO}_2^+$  has been investigated. The computational results manifest that this is an exothermic reaction. In addition, the calculations suggest that the reaction is a “two-state reactivity” (TSR) and belongs to the fourth case of Hammond postulate. The potential energy curve-crossing dramatically affecting reaction mechanism and reaction rate has been discussed.

**Key words:** DFT; the H-H bond activation; potential energy surfaces crossing; TSR