

Nb⁺ 离子活化甲烷脱氢反应机理 密度泛函 (DFT) 研究

李建辉, 夏文生, 万惠霖

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

摘要 通过 DFT-UB3LYP 方法, 计算了五重、三重和单重自旋态下的气相 Nb⁺ 离子活化甲烷脱氢反应的能量变化, 并对其直接式和插入式反应机理进行了比较, 考察了自旋翻转对反应的影响. 结果表明, 插入式脱氢较直接式有利, CH₄ 上的 H 转移到 Nb⁺ 上形成的中间体 HNbCH₃⁺ 中, 多重度由五重降为三重, 反应活化能垒显著降低; HNbCH₃⁺ 可经四中心过渡态转化为 (H₂)NbCH₂⁺, 最后生成三重态的 NbCH₂⁺ + H₂. 速控步骤为 (H₂)NbCH₂⁺ 的脱氢. 此外, 通过对 V⁺, Nb⁺, Ta⁺ 活化甲烷的比较研究了三者活化甲烷的反应活性.

关键词 密度泛函理论 (DFT); 甲烷; 脱氢; 铌

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)12-2357-05

研究甲烷的催化活化和选择转化对于优化利用天然气具有重要的战略意义. 近年来, 在烷烃的选择氧化反应中, 许多具有高选择性的催化剂中均含组分 Nb, 但对其作用的研究仍然很少^[1]. 考察过渡金属气相离子与甲烷反应可以对反应的复杂性进行简化以得到对烷烃 C—H 键选择活化等更本质的认识, 因而其在实验和理论计算上受到人们的广泛关注^[2~6]. 1987 年曾有的报道中只有能量较高的气相 Nb⁺ 离子才与甲烷发生反应^[2,3]. 脱氢生成 NbCH₂⁺ + H₂ 虽为能量最低过程, 但为吸热反应^[4]. Blomberg 等^[5]的计算结果表明, 在反应第一步过渡态出现之前, Nb⁺ 多重度从五重降为三重. Buckner 等^[3]认为反应生成 (H₂)NbCH₂⁺ 的过渡态可能是四中心结构. 但尚未有文献报道有关 Nb⁺ 活化甲烷脱氢反应过程机理方面的细节.

鉴此, 我们采用 Gaussian 程序中的密度泛函 (DFT-UB3LYP) 方法, 研究了甲烷在五重、三重和单重态下的气相 Nb⁺ 离子上的每步活化脱氢反应的能量变化, 以确定该反应最优路径以及自旋对反应机理的影响, 并与实验关联, 比较了 V⁺, Nb⁺ 和 Ta⁺ 对甲烷的活化, 并对甲烷脱氢反应中 Nb⁺ 的作用进行了讨论.

1 计算方法和基组

采用 DFT-UB3LYP 法对反应中所涉及的物种进行几何结构全优化和频率计算. 对过渡金属采用考虑相对论效应的 LanL2dz 有效核势基组, 其它原子则采用基组 6-311++G⁺⁺. 所有过渡态均已进行了内禀反应坐标 (RC) 分析, 以确保其连结相应的反应物和产物. 本文中的能量都已经过零点能 (ZPE) 校正.

2 结果与讨论

2.1 反应机理

2.1.1 直接式与插入式机理的比较 实验观察到 Nb⁺ 与甲烷的气相反应得到 NbCH₂⁺ + H₂ 是能量最低过程^[4], 因此本文只考虑该脱氢反应. 我们认为该反应可能有 Nb⁺ 直接夺取甲烷上的 H [直接式, 见

收稿日期: 2006-01-04

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20373054, 20433030) 和国家“九七三”计划 (批准号: 2005CB221408) 资助.

联系人简介: 夏文生 (1963 年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事催化和量子化学研究. E-mail: wsxia@xmu.edu.cn;

万惠霖 (1938 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 从事催化化学研究. E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

式(1)和 Nb^+ 插入到甲烷的 C—H 键中形成 HNbCH_3^+ 中间体 [插入式, 见式(2)] 两种途径. 其能量变化示于图 1.

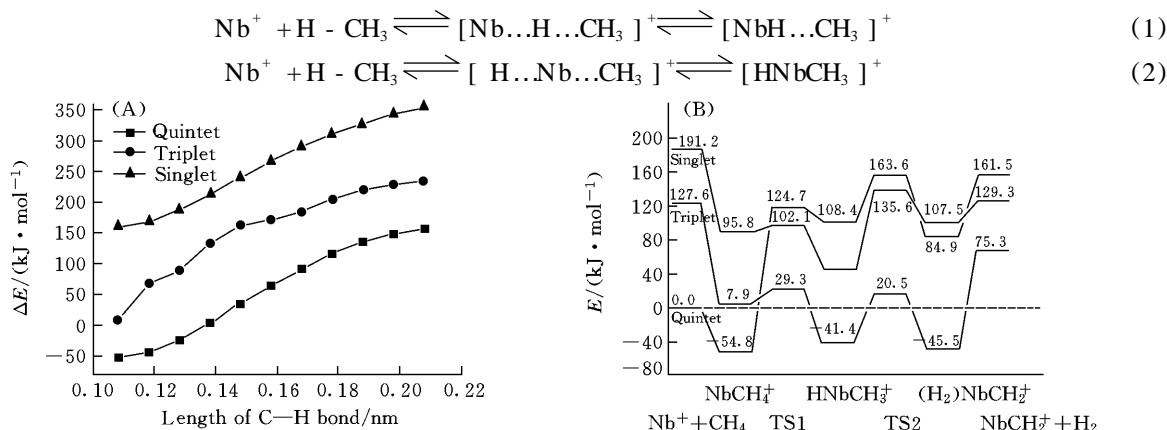


Fig 1 The UBLYP potential energy surfaces with zero-point energy corrections for the direct-dehydrogenation mechanism (A) [formula(1)] and the inserted-dehydrogenation mechanism (B) [formula(2)]

直接式(1): 随着 Nb^+ 接近 CH_4 之 H 端, C—H 键长自 0.108 nm 按步长 0.01 nm 逐步增大到 0.208 nm (C—H 键几乎断裂), $(\text{Nb} - \text{H} - \text{CH}_3)^+$ 体系在 3 个多重度下的相对能量单调上升 [见图 1(A)]. 其中五重态下 H— CH_3 键断裂需要能量约 208.0 kJ/mol, 三重态和单重态下则分别需约为 226.9 和 193.5 kJ/mol, 均远比气相 H— CH_3 键断裂所需要的能量 (435 kJ/mol) 低. 各曲线间互不相交, 能量比较的顺序为: 五重态 < 三重态 < 单重态, 五重态下能量最有利. 我们也尝试了以 Nb—H 键键长作为扫描变量, 但未得到 C—H 断裂收敛自治的结果.

插入式(2): 与直接式不同, 按图 1(B), 由 NbCH_4^+ 至 HNbCH_3^+ , 五重态下反应的活化能垒 $E^\ddagger = 179.5$ kJ/mol, $H = 163.2$ kJ/mol (吸热); 三重态下, $E^\ddagger = 21.4$ kJ/mol, $H = -49.3$ kJ/mol (放热); 单重态下, $E^\ddagger = 6.3$ kJ/mol, $H = -46.4$ kJ/mol (放热), 且该体系从活化至脱氢能量并非全然单调上升. 活化能垒比相应的多重态下直接式的低. 因此, Nb^+ 驱动甲烷倾向于通过插入式机理进行脱氢. 图 2 给出插入式机理所涉物种及过渡态的几何结构.

2.1.2 HNbCH_3^+ 的生成 由图 1(B) 可见, CH_4 接近 Nb^+ 形成反应络合物 NbCH_4^+ . ${}^5\text{NbCH}_4^+$, ${}^3\text{NbCH}_4^+$ 及 ${}^1\text{NbCH}_4^+$ 的能量相对反应物基态 (${}^5\text{Nb}^+ + \text{CH}_4$) 分别为 -54.8, 7.9 和 95.8 kJ/mol, 即 NbCH_4^+ 能量高低的顺序为: 五重态 < 三重态 < 单重态. 因此, CH_4 接近 Nb^+ 倾向于形成 ${}^5\text{NbCH}_4^+$. 此时五重态的 Nb—C 键长为 0.261 1 nm, 比三重态和单重态的 Nb—C 距离分别长 0.011 8 和 0.050 7 nm, 而五重态的 Nb—H 间最短距离为 0.219 8 nm, 与三重态的 0.218 5 nm 和单重态的 0.011 9 nm 相差不大 (图 2).

随着 Nb^+ 进一步接近 CH_4 , Nb^+ 插入到 H— CH_3 键中, 经过渡态 TS1 形成中间体 HNbCH_3^+ . 该过程的 Nb—C 键长基本不变, 而 C—H 键长逐渐增长, 如 ${}^5\text{TS1}$ 的 C—H 键长为 0.277 2 nm, 介于反应物 CH_4 (0.111 8 nm) 和中间体 ${}^5\text{HNbCH}_3^+$ (0.299 6 nm) 之间. 过渡态 TS1 的能量高低顺序为: ${}^5\text{TS1} > {}^1\text{TS1} > {}^3\text{TS1}$, 而 HNbCH_3^+ 能量高低的顺序为: ${}^3\text{HNbCH}_3^+ < {}^1\text{HNbCH}_3^+ < {}^5\text{HNbCH}_3^+$, 即从 NbCH_4^+ 经 TS1 至 HNbCH_3^+ , 三者不同自旋态下的能量高低顺序并非一致, 势能曲线出现交叉 [图 1(B)], 自旋可能发生由五重态向三重态或单重态的翻转, 从而可使反应能垒降低. 由于 ${}^3\text{TS1}$ 的能量远低于 ${}^5\text{TS1}$ 和 ${}^1\text{TS1}$, 分别为 95.4 和 72.8 kJ/mol, 故由五重态向三重态转换的可能性较大. 其后进一步反应势能曲线并未出现交叉, 而三重态的反应过渡态和中间体均较相应物种五、单重态能量低 [见图 1(B)], 故后续反应应在三重态下进行.

2.1.3 $(\text{H}_2)\text{NbCH}_2^+$ 的生成 随着 Nb^+ 进一步接近 C 原子, ${}^3\text{HNbCH}_3^+$ 中 CH_3 碎片中 C—H 键被活化, 进而形成 ${}^3(\text{H}_2)\text{NbCH}_2^+$, 其反应活化能垒为 61.9 kJ/mol, 而 ${}^3\text{HNbCH}_3^+$ 经 ${}^3\text{TS1}$ 返回至 ${}^3\text{NbCH}_4^+$ 的活化能垒是 70.7 kJ/mol, 且 ${}^3\text{HNbCH}_3^+$ 的能量比反应物基态低 41.4 kJ/mol, 因此该中间体相对稳定, 与 V^+ 活化甲烷脱氢时 HVCH_3^+ 能较稳定存在的结论并不相悖^[7]. 从图 2 知, ${}^3\text{TS2}$ 是一个四中心过渡

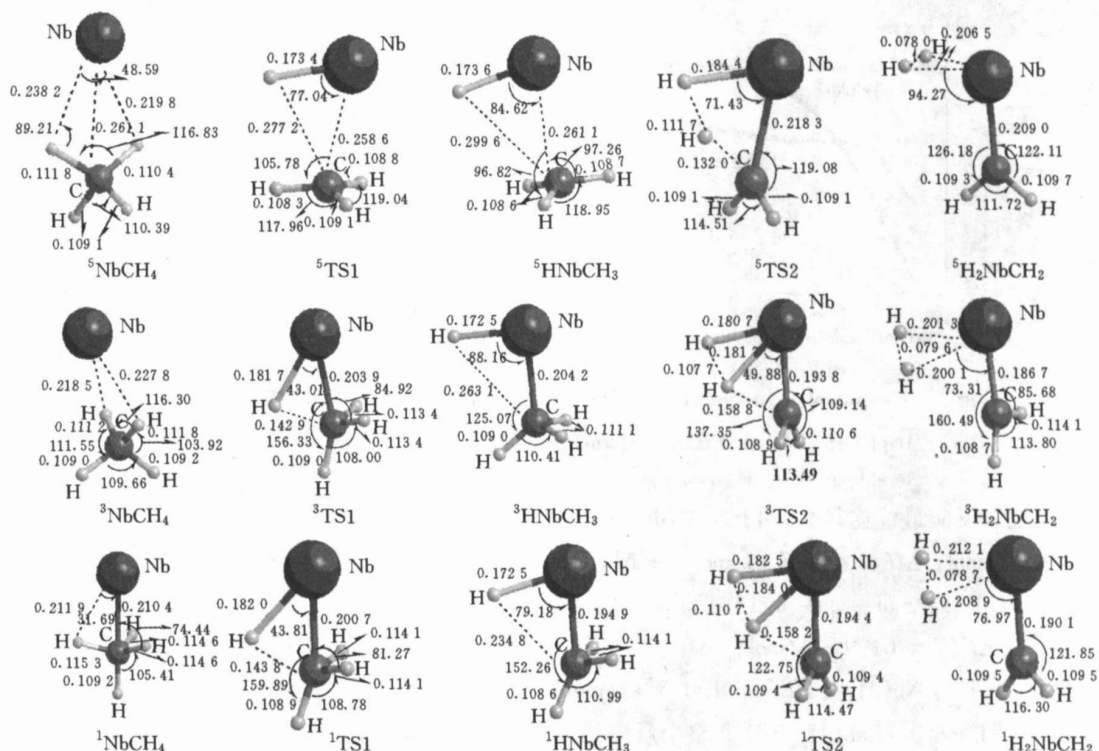


Fig 2 The optimized geometries for the species involved in the inserted-dehydrogenation reaction of methane by Nb⁺ at UB3LYP level

Bond lengths in nm and bond angles in degree

态, 即 Nb⁺, C和两个被活化的 H处于近似平面上, 与 Amentout经四元环过渡态的推测一致^[8]. 我们试图寻找三中心的过渡态, 即 Nb⁺, C和第二个被活化的 H处于平面上, 但在该计算方法下并未找到该类过渡态. ³(H₂)NbCH₂⁺的能量比³HNbCH₃⁺低 3.8 kJ/mol. ³(H₂)NbCH₂⁺中 H₂的 H—H键长为 0.078 nm左右, 接近气相 H₂的键长, 可以 H₂形式离去, 形成产物 ³NbCH₂⁺ + H₂. ³NbCH₂⁺ + H₂的能量较反应物基态高 75.3 kJ/mol. 由图 1(B)可见, 脱氢反应步骤的逆反应即 NbCH₂⁺与 H₂的加和应较容易发生, 与 Hettich观察到的逆反应比正反应速度快得多的结果相符^[2]. 整个反应吸热 75.3 kJ/mol.

2.1.4 自旋交叉点及反应速控步骤 包含有过渡金属的反应经常发生在不止一个绝热势能面上, 反应过程中常发生自旋翻转现象, 这一点已为大量实验所证实^[9,10]. 如图 1(B)所示, 在我们的计算中 NbCH₄⁺——HNbCH₃⁺反应存在从五重态到三重态和单重态翻转的过程. 为了更好地理解这种翻转及考虑到五重态到三重态翻转的可能性较大, 采用 Yoshizawa^[9,10]的方法对能量最低过程 ⁵NbCH₄⁺——³HNbCH₃⁺进行研究. 该方法的要点是计算某自旋多重度下的 RC, 并采取该 RC各点的结构计算两个自旋多重度下的单点能, 则两条不同自旋态单点能曲线将有一个交点, 即为自旋交叉点 cp (Spin-crossing-point). 图 3示出了基于五重态(A)或三重态(B)时从过渡态往反应物方向的 RC计算所得到各点的五、三重态的单点能 (不包含 ZPE校正), 得到交点 cp1或 cp2. 经 ZPE校正的 cp1和 cp2的能量相对于反应物基态分别为 81.5和 27.9 kJ/mol, 因此能量高低的顺序为: ⁵NbCH₄⁺ (-54.8 kJ/mol) < cp2 (27.9 kJ/mol) < ³TS1 (29.3 kJ/mol) < cp1 (81.5 kJ/mol) < ⁵TS1 (124.7 kJ/mol). 由图 2及图 3可知, Nb—C键键长大小的顺序为 ³TS1 (0.203 9 nm) < cp2 (0.204 8 nm) < ³NbCH₄⁺ (0.249 3 nm) < cp1 (0.251 6 nm) < ⁵NbCH₄⁺ (0.261 1 nm). 因此, 从能量和结构上看, cp2即为我们所寻找的合理交叉点. cp2中被活化的 C—H键键长为 0.130 0 nm, 而⁵NbCH₄⁺和³TS1则分别为 0.111 8和 0.142 9 nm, 即 C—H键键长大小的顺序为: ⁵NbCH₄⁺ < cp2 < ³TS1, 也即交叉点出现在过渡态之前. 这一结果与 Blumberg^[5]的从头算方法报道的结果相符. 自旋翻转使活化能垒由五重态时的 179.5 kJ/mol降为三重态时的 84.1 kJ/mol, 与实验中观察到的 ³V⁺比 ⁵V⁺的反应活性要高的事实^[8,11]相符.

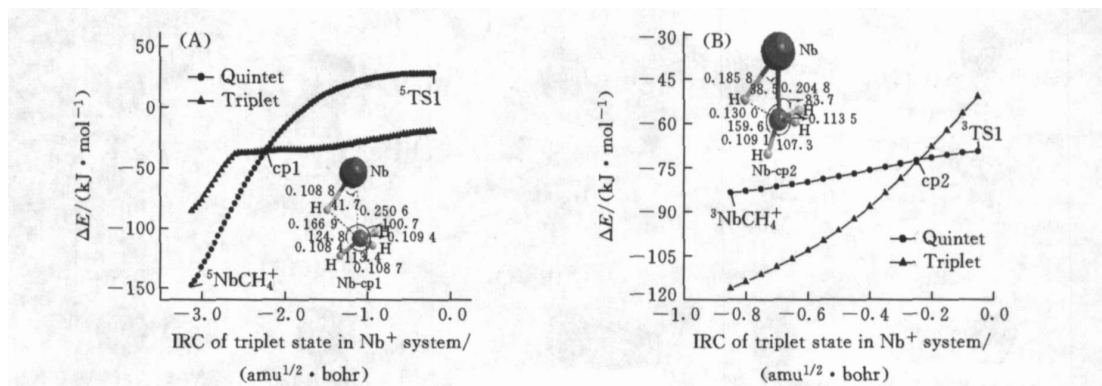


Fig 3 The potential energies from ${}^5\text{NbCH}_4^+$ to ${}^3\text{TS1}$ along the quintet IRC (A) and the triplet IRC (B) at UB3LYP/Lan2dz+6-311++G** level

Bond length in nm and bond angle in degree

因此脱氢反应最优途径 (图 4) 为: ${}^5\text{Nb}^+ + \text{CH}_4$

{ $E^* = 0 \text{ kJ/mol}$; $H = -54.8 \text{ kJ/mol}$ } ${}^5\text{NbCH}_4^+$

{ $E^* = 84.1 \text{ kJ/mol}$; $H = 13.4 \text{ kJ/mol}$ }

${}^3\text{HNbCH}_3^+$ { $E^* = 61.9 \text{ kJ/mol}$; $H = -3.8$

kJ/mol } ${}^3(\text{H}_2)\text{NbCH}_2^+$ { $E^* = 120.5 \text{ kJ/mol}$;

$H = 120.5 \text{ kJ/mol}$ } ${}^3\text{NbCH}_2^+ + \text{H}_2$. 整个反应的

速控步骤应为 ${}^3(\text{H}_2)\text{NbCH}_2^+$ 的脱氢反应.

2.2 V^+ , Nb^+ 及 Ta^+ 的比较

由表 1 列出的反应物 MCH_4^+ 、中间体 HMCH_3^+ 和产物 $\text{MCH}_2^+ + \text{H}_2$ 的基态相对于 ${}^5\text{M}^+ + \text{CH}_4$ 的能量及文献报道的实验和计算值 M^+ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$), 可见计算结果与文献报道的结果符合得较好. 脱氢反应首先是带电荷的 M^+ 与极化了的 CH_4 相互吸引形成的 MCH_4^+ . M^+ 与 CH_4 的作用是静电吸引, 因此三离子 MCH_4^+ 没有本质的差别, 能量相差不大, 相对于反应物基态其能量按 $\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ 顺序分别为 $-55.6, -54.8$ 和 -67.8 kJ/mol

Table 1 The relative energies of MCH_4^+ (E_1), HMCH_3^+ (E_2), $\text{MCH}_2^+ + \text{H}_2$ (E_3) species with respect to the ground state of reactants (${}^5\text{M}^+ + \text{CH}_4$)^a at UB3LYP level

System	Method	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_3 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{V}^+ + \text{CH}_4$	This work	-55.6	65.7	172.0
	Theory	-63.2 ^b	60.2 ^b , 75.3 ^c	157.7 ^b
	Experiment		49.4 \pm 24.3 ^c	142.7 \pm 6.7 ^d
$\text{Nb}^+ + \text{CH}_4$	This work	-54.8	-41.4	75.3
	Theory	-74.5 ^e	-56.1 ^e	
	Experiment		-28.9 \pm 10.5 ^f	
$\text{Ta}^+ + \text{CH}_4$	This work	-67.8	-170.7	11.7
	Theory	-80.8 ^g , -56.5 ^h	-172.4 ^g , -146.4 ^h	-19.7 ^g , -1.3 ^h

a. The ground states of some species are ${}^5\text{VCH}_4^+$, ${}^3\text{HVCH}_3^+$, ${}^5\text{VCH}_2^+$; ${}^5\text{NbCH}_4^+$, ${}^3\text{HNbCH}_3^+$, ${}^3\text{NbCH}_2^+$; ${}^5\text{TaCH}_4^+$, ${}^3\text{HTaCH}_3^+$, ${}^1\text{TaCH}_2^+$; h ref [12]; c ref [7]; d ref [8]; e ref [8]; f ref [4]; g ref [13] (basis set is BS1 in it); h ref [13] (basis set is BS2 in it).

三离子的 HMCH_3^+ 的能量差别较大, 按 V, Nb 和 Ta 顺序其能量相对于反应物分别为 $65.7, -41.4$ 和 -170.7 kJ/mol , 因此 Ta^+ 有最好的夺 H 活性. Ushikubo^[14] 发现用硫酸处理的 Ta 氧化物表现强 Lewis 酸性, 带部分正电荷的 Ta 夺取正丁烷的 H 使之发生异构化, 而同样处理的 Nb 氧化物则无此活性, 即 Ta 离子的夺 H 活性比 Nb 离子要高. Wachs 等^[15] 指出, 氧化铝负载的 Nb 氧化物比 V 氧化物有更大的表面 Lewis 酸性密度. V, Nb 和 Ta 氧化物的 Lewis 酸性与我们所计算的金属气相离子的夺 H 活性相关. 按计算结果 HMCH_3^+ 对 Ta 最稳定, 对 V 则相对不稳定. 这与实验观察到的 Ta^+ 最容易活化

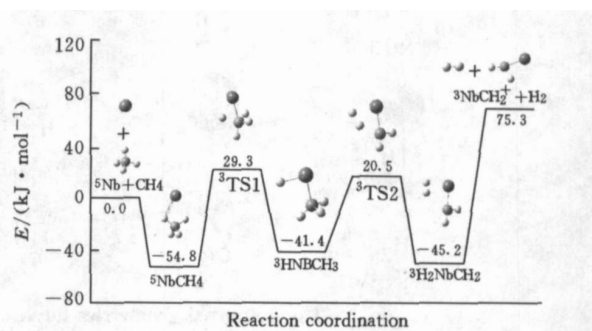


Fig 4 The optimized reaction path of the inserted-dehydrogenation reaction

甲烷而 V⁺的活性相对最低的差别一致^[3,4]. 金属离子活化 C—H 键的过程为 C—H 成键轨道上的电子转移到金属空的 s 或 d 轨道上, 而金属的 d 电子则转移到 C—H 反键轨道上. 在三重态时, 金属上的两个 sd 杂化轨道与 CH₃ 和 H 键合形成两个共价单键. 3 个金属 M—C 和 M—H 的共价性强度的大小顺序为: Ta⁺ > Nb⁺ > V⁺. 由 V 到 Ta, 特别是第三长周期的 La 系收缩, 使 s 和 d 轨道的大小更接近, sd 轨道杂化更有效^[16], 与 C—H 键的键合也更有利, 形成的 HMCH₃⁺ 也更稳定, 即放热增多.

反应产物 MCH₂⁺ + H₂ 的相对能量对应着反应的吸(放)热量. 计算结果表明, V⁺的脱氢反应所需要吸收的热量(172.0 kJ/mol)最多, 而 Ta⁺(11.7 kJ/mol)最少, Nb⁺(75.3 kJ/mol)则介于 V⁺与 Ta⁺之间. M⁺—CH₂ 的键能大小顺序是: Ta⁺—CH₂(436.8 kJ/mol) > Nb⁺—CH₂(373.2 kJ/mol) > V⁺—CH₂(276.6 kJ/mol), 与 3 个离子的反应吸热量顺序相符.

参 考 文 献

- [1] Ziolk M. Catal Today[J], 2003, **78**: 47—64
- [2] Hettich R. L., Freiser B. S. J. Am. Chem. Soc [J], 1987, **109**: 3543—3548
- [3] Buckner S. W., MacMahon T. J., Byrd G. D. et al. Inorg Chem. [J], 1989, **28**: 3511—3518
- [4] Sievers M. R., Chen Y. M., Haynes C. L. et al. Int J. Mass Spec [J], 2000, **195/196**: 149—170
- [5] Blomberg R. A., Svensson M. J. Phys Chem. [J], 1994, **98**: 2062—2071
- [6] Schwarz H. Int J. Mass Spec [J], 2004, **237**: 75—105
- [7] Hendrickx M., Ceulemans M., Gong K. et al. J. Phys Chem. A [J], 1997, **101**: 2465—2470
- [8] Aristov N., Amentrout P. B. J. Phys Chem. [J], 1987, **91**: 6178—6188
- [9] Yoshizawa K., Shiota Y., Yamabe T. J. Chem. Phys [J], 1999, **111**: 538—545
- [10] Yoshizawa K., Kagawa Y. J. Phys Chem. A [J], 2000, **104**: 9347—9355
- [11] Amentrout P. B., Beauchamp J. L. Acc Chem. Res [J], 1989, **22**: 315—321
- [12] Sicilia E., Russo N. J. Am. Chem. Soc [J], 2002, **124**: 1471—1480
- [13] Sandig N., Koch W. Organomet [J], 1997, **16**: 5244—5251
- [14] Ushikubo T. Catal Today [J], 2003, **78**: 79—84
- [15] Wachs I. E., Chen Y. S., Jehng J. M. et al. Catal Today [J], 2003, **78**: 13—24
- [16] Irikura K. K., Beauchamp J. L. J. Phys Chem. [J], 1991, **95**: 8344—8351

DFT Studies on Dehydrogenation Mechanism of Methane Activated by Gas-phase Niobium Cations

LI Jian-Hui, XIA Wen-Sheng*, WAN Hui-Lin*

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

Abstract Density functional calculations were employed to investigate the quintet, triplet and singlet energies of methane direct- or inserted- dehydrogenation by gas-phase Nb⁺ as well as the influence of spin-inversion on the reaction mechanism. The results indicate that the inserted-dehydrogenation mechanism is more favorable than the direct-dehydrogenation. The minimum energy reaction path is thought to be related to the spin flip from 2S + 1 = 5 to 3, which decreases the activation barrier of methane-dehydrogenation significantly. The formed intermediate HNbCH₃⁺ is transformed into (H₂)NbCH₂⁺ via a four-centered transition state, and the final product is the triplet NbCH₂⁺ + H₂. The rate determined step of reaction is the dehydrogenation of (H₂)NbCH₂⁺. In addition, the reactivities of gas-phase group V cations (V⁺, Nb⁺ and Ta⁺) towards the dehydrogenation of methane were also discussed.

Keywords DFT; Methane; Dehydrogenation; Nb

(Ed : D, D)