

# FeO<sup>+</sup> (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 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>A<sub>1</sub>) 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>A<sub>1</sub>) 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, 且在大气中滞留期 [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 ( $H_f = 87.0 \text{ kJ/mol}$ )<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 ( $\sim 188.3 \text{ kJ/mol}$ )<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: ( ) 超氧物种; ( ) 过氧物种; ( ) 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 <sup>6</sup>A<sub>1</sub>, 且其 CAS/SCF 计算也预测 (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) 比 (<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: hwan@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.

## 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  ${}^6\text{A}_1$ . 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	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Electronic configuration	$R_{\text{Fe-O}}/\text{nm}$	NBO	
				$Q_{\text{Fe}}$	$Q_{\text{O}}$
${}^6\text{A}_1$	0.0	$1^2 2^2 3^1$	0.1606	1.542	-0.542
${}^4\text{A}_1$	29.3	$1^3 2^1 3^1$	0.1679	1.477	-0.477
${}^2\text{A}_1$	177.4	$1^3 2^0 3^2$	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  ${}^6\text{A}_1$ . 计算结果还显示,  ${}^4$  和  ${}^2$  分别比基态 ( ${}^6\text{A}_1$ ) 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  $\text{Fe}^+ ({}^6\text{D})$  和  $\text{O} ({}^3\text{P})$  的轨道组合. 由图 1 可见, 电子成对占据  $\text{FeO}^+$  的 1, 2 和两个 1 成键轨道, 不同的电子态取决于剩余的 5 个电子在 1 非键、2 反键和 3 反键轨道上的填充情况. 对于  ${}^6\text{A}_1$  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,  ${}^3\text{g}$  的 O—O 和  ${}^6\text{A}_1$  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  ${}^4$  和  ${}^2$  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  $\sim 0.007$  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  ${}^6\text{A}_1$  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

Table 1 Theoretical and experimental data for test reactions

Reaction	$H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	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>
$\text{N}_2 + \text{O} ({}^3\text{P}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}$	-171.5	-167.15 $\pm$ 0.08 <sup>[21]</sup>
$\text{CO} + \text{O} ({}^3\text{P}) \longrightarrow \text{CO}_2$	-534.3	-532.62 $\pm$ 0.08 <sup>[21]</sup>
$\text{Fe}^+ ({}^6\text{D}) + \text{O} ({}^3\text{P}) \longrightarrow \text{FeO}^+ ({}^6\text{A}_1)$	-333.5	-334.7 $\pm$ 0.9 <sup>[14]</sup>
$\text{FeO}^+ ({}^6\text{A}_1) + \text{O} ({}^3\text{P}) \longrightarrow \text{FeO}_2^+$	-295.0 <sup>a</sup> , -202.1 <sup>b</sup>	< -297.1 <sup>[15]</sup>

a. Peroxo species:  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+ ({}^6\text{A}_1)$ ; b. dioxo species:  $\text{OFeO}^+ ({}^6\text{A}_1)$ .

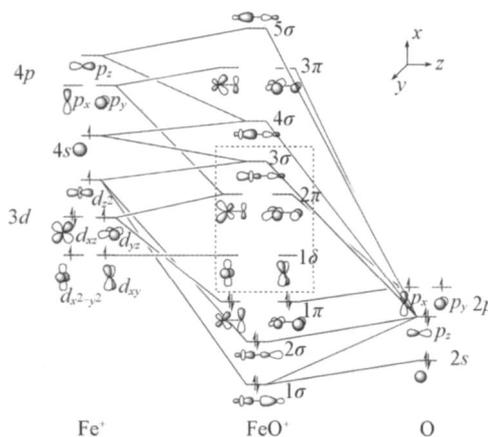


Fig 1 Frontier molecular orbitals for linear  $\text{FeO}^+$

$\text{OFeO}^+$  物种的稳定结构, 未能优化到超氧物种  $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}^+$ . 不同自旋态下能量最低的  $\text{FeO}_2^+$  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	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Electronic configuration	$R_{\text{Fe}-\text{O}}/\text{nm}$	OFeO	NBO	
						$Q_{\text{Fe}}$	$Q_{\text{O}}$
$\text{Fe}(\text{O}_2)^+$	$^6\text{A}_1$	0.0	$2b_1^1 4a_1^1 5a_1^1 2a_2^1 3b_2^1$	0.1884	42.00	1.555	-0.277
	$^4\text{A}_2$	17.3	$4a_1^1 2b_1^1 3b_2^1$	0.1907	40.93	1.526	-0.263
	$^2\text{B}_1$	59.3	$2b_1^+$	0.1848	40.85	1.276	-0.138
$\text{OFeO}^+$	$^6\text{A}_1$	93.3	$3b_1^2 4a_1^1 2b_1^1 5a_1^1 2a_2^1$	0.1627	90.67	1.588	-0.294
	$^4\text{B}_2$	129.9	$2b_1^1 5a_1^1 2a_2^1$	0.1560	112.80	1.675	-0.337
	$^2\text{B}_1$	140.7	$2b_1^1$	0.1530	130.90	1.653	-0.327

由表 3 可见, 对于  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  和  $\text{OFeO}^+$ , 其基态均为  $^6\text{A}_1$ , 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> ( $\sim 134$  kJ/mol) 定性一致. Schwarz 等<sup>[15]</sup> 根据质谱实验估计了  $\text{Fe}^+ - \text{O}_2$  分解的上限 ( $< 134$  kJ/mol). 我们分别计算了  $^6\text{A}_1$  的  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  和  $\text{OFeO}^+$  分解为  $\text{Fe}^+$  ( $^6\text{D}$ ) 和  $\text{O}_2$  ( $^3\text{g}$ ) 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  $^6\text{A}_1$  态  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  和  $\text{OFeO}^+$  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  $\text{OFeO}^+$ ,  $^6\text{A}_1$  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 ( $4a_1$ ,  $2b_1$ ,  $5a_1$  和  $2a_2$ ) 上, 剩余的一个则占据对应于氧配体上的非键轨道 ( $3b_2$ ), 故这时 Fe 的化合价并非表观上的价, 而应为 价, 可看作两个价键式的共振. 对于低自旋的情况, 如  $^4\text{B}_2$  和  $^2\text{B}_1$ , 中心 Fe 上则确实有 3 个 d 电子, 这时 Fe 的化合价应为 价. 从  $\text{Fe}-\text{O}$  的距离亦可看出, 高自旋的  $^6\text{A}_1$  中  $\text{Fe}-\text{O}$  键长比  $^4\text{B}_2$  和  $^2\text{B}_1$  长 (表 3), 说明前者  $\text{Fe}-\text{O}$  键介于单键和双键之间, 与上述轨道分析一致. 而对于  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$ , 无论是高自旋  $^6\text{A}_1$  还是低自旋  $^4\text{A}_2$  和  $^2\text{B}_1$ , Fe 的化合价均为 价. 由表 3 可见, 对于不同的自旋态,  $\text{OFeO}^+$  均较  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  不稳定, 这主要由于前者 Fe 中心处于较高的不稳定价态 (或 ), 而后者则对应于稳定的化合价 ( ). 由图 2 可见,  $\text{OFeO}^+$  ( $^6\text{A}_1$ ) 和  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  ( $^6\text{A}_1$ ) 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  $\text{OFeO}^+$  ( $^6\text{A}_1$ ) 转化为  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  ( $^6\text{A}_1$ ) 只需越过 39.7 kJ/mol 的能垒, 过渡态构型  $\text{OFeO} = 64.2^\circ$ ; 介于  $\text{OFeO}^+$  ( $^6\text{A}_1$ ) 中的平衡键角  $90.7^\circ$  和  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$  ( $^6\text{A}_1$ ) 的平衡键角  $42.0^\circ$  之间.

### 2.3 $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$ 和 $\text{OFeO}^+$ 在氧转移反应中的活性比较

由表 1 可见,  $\text{FeO}^+/\text{FeO}_2^+$  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  $\text{FeO}^+$  也是一种潜在的氧转移反应催化剂. 考虑到  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  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  $\text{OFeO}^+$

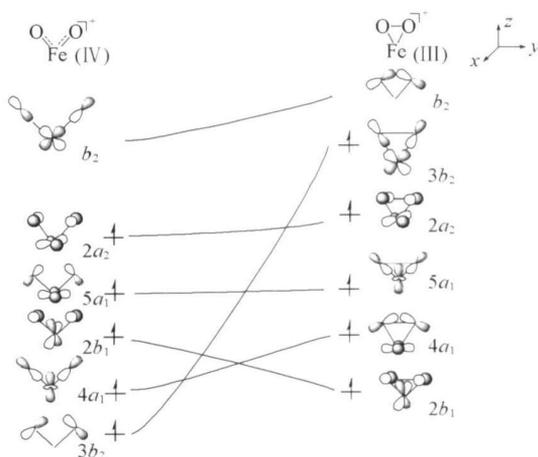


Fig 2 Orbital correlation scheme between  $\text{OFeO}^+$  and  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$

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.

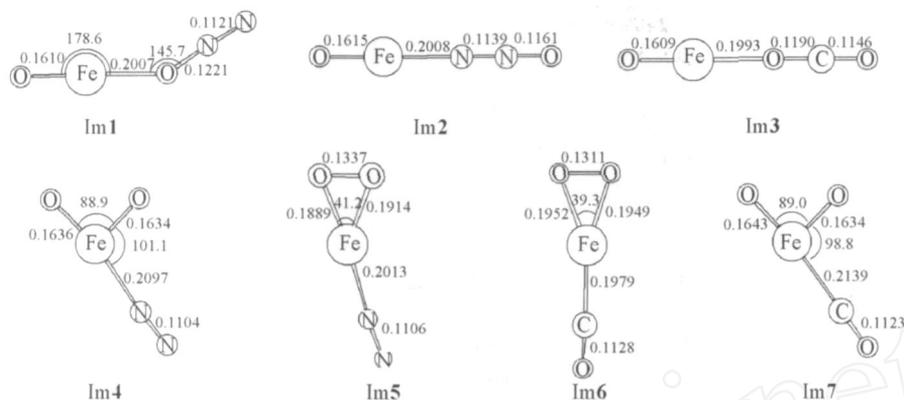


Fig 3 B3LYP/6-31G(d) optimized intermediate structures in the  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$  reaction over  $\text{FeO}^+ (^6+)$

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, Fe...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.

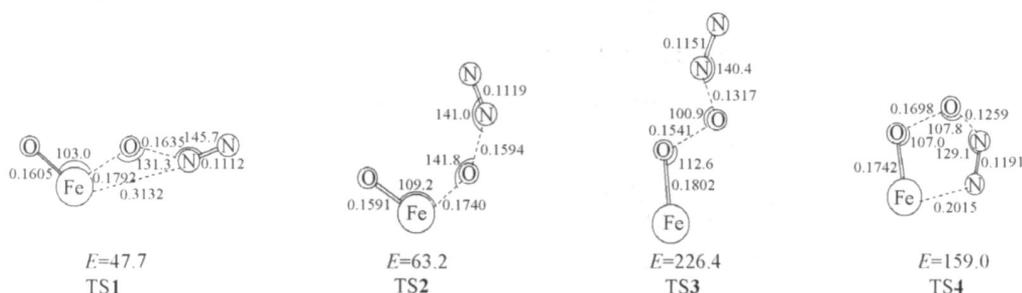


Fig 4 B3LYP/6-31G(d) optimized transition state structures in the  $\text{N}_2\text{O} + \text{FeO}^+$  reaction to form  $\text{OFeO}^+$  and  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$

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 价, 而  $\text{FeO}^+$  则为 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 L  $\text{FeO}^+$  的电子给予能力, 有望提高 (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  $\text{O}$  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  $0.1563 \sim 0.2015$  nm; 而在后者 ( $\text{TS1} \sim \text{TS4}$ ) 中  $\text{N} \cdots \text{O}$  之间的距离为  $0.1259 \sim 0.1635$  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  $1.2$  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  $\text{TS1}$ ), 且均对应于  $\text{OFeO}^+$  物种的生成.

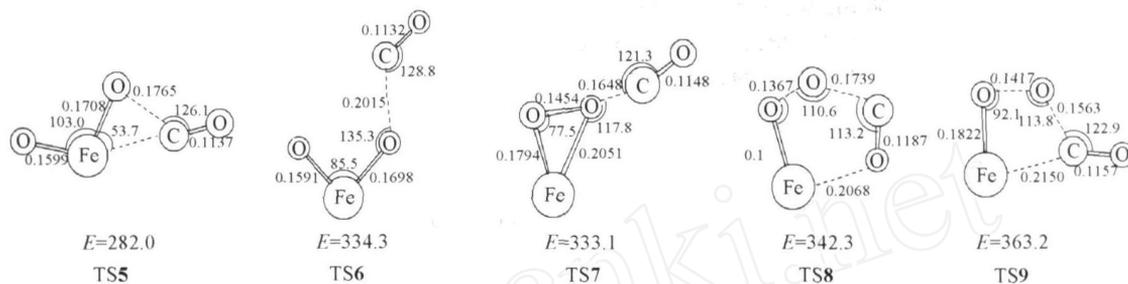


Fig 5 B3LYP/6-31G(d) optimized transition state structures in the  $\text{CO}_2 + \text{FeO}^+$  reaction to form  $\text{OFeO}^+$  and  $\text{Fe}(\text{O}_2)^+$

Bond lengths in nm, bond angles in degree. Barrier heights ( $E$  in 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	$H_0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		ts
	$\text{OFeO}^+ \cdot \text{L}$	$\text{Fe}(\text{O}_2)^+ \cdot \text{L}$	
—	0.0	-93.3	39.7
$\text{N}_2$	0.0	-100.1	33.7
$\text{CO}$	0.0	-99.6	34.8
$\text{OC}$	0.0	-97.1	33.5

$\text{OFeO}^+$  稳定  $93.3$  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  $4 \sim 7$  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  $39.7$  kJ/mol 降低到  $\sim 34$  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  $\text{FeO}^+ (^6\ ^+)$  催化  $\text{CO}$  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

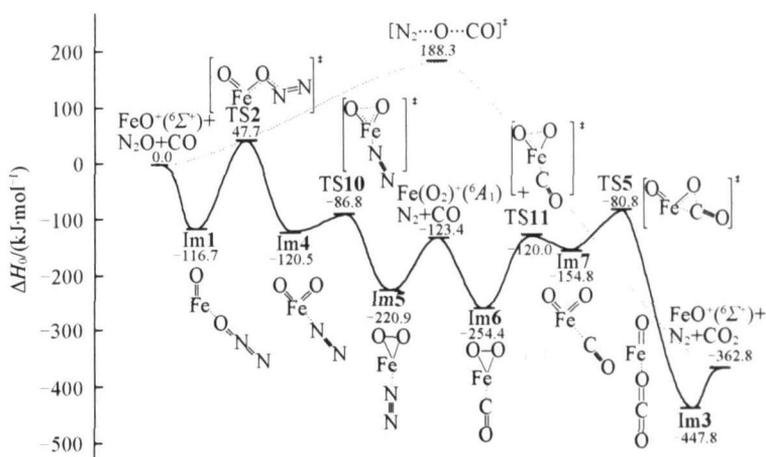


Fig 6 Energy (kJ/mol) profile for the most feasible reaction pathway in the  $\text{N}_2\text{O}$  reduction by  $\text{CO}$  using  $\text{FeO}^+ (^6\ ^+)$  as a catalyst

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 Catal, 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 ] StarikovskiĀ. 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 ] Blagojević 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., Amentrout 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 ] Bauemischmitt 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., Hrušák 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> (6<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, D)