

过渡金属氧化物 $(M_2O_5)_m^+$ ($m=1, 2$, $M=V, Nb, Ta$) 与 C_2H_4 气相反应机理的密度泛函研究

陈健, 谭凯, 林梦海, 张乾二

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

摘要 采用密度泛函理论研究了过渡金属钒族氧化物阳离子团簇 $(M_2O_5)_m^+$ ($m=1, 2$, $M=V, Nb, Ta$) 与 C_2H_4 气相反应机理. 反应为 $(M_2O_5)_m^+ + C_2H_4 \rightarrow (M_2O_5)_{m-1}M_2O_4^+ + C_2H_4O$, 反应物先化合生成 C—O 键相连的化合物, 经过过渡态后 M—O 键断裂, 从而发生氧原子转移到碳氢化合物上的反应. 对于 $V_2O_5^+$ 与 C_2H_4 的反应, 存在经顺式和反式两种过渡态结构路径, 从能量上看, 经反式过渡态结构的路径更有利. 计算结果表明, 发生反应时 C_2H_4 与钒氧化物阳离子反应大量放热, 而与铌、钽氧化物阳离子反应却放热较少甚至不放热, 这与实验结果一致. 钒、铌、钽氧化物阳离子团簇发生氧转移反应活性不同的原因是金属—氧键的强弱不同所致.

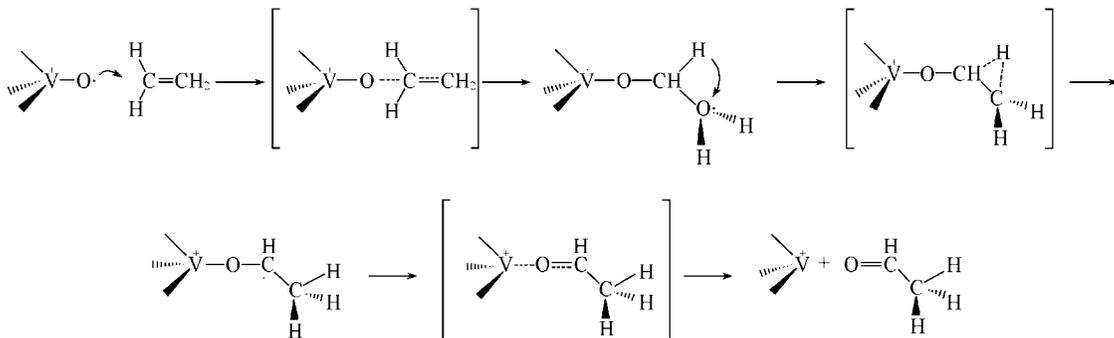
关键词 气相反应机理; 钒族氧化物; 乙烯; 密度泛函理论

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)09-1821-05

近年来, 由于过渡金属氧化物在催化反应、磁性材料、药物开发等方面具有广泛的应用, 化学家们在实验和理论上都致力于研究过渡金属氧化物小团簇的结构和稳定性, 以及它们与小分子的反应机理, 希望改善或设计出更有效的催化剂^[1, 2]. 钒族金属氧化物离子团簇与碳氢化合物的反应由于其非凡的催化性能而备受关注. Zenskii等^[3]研究了钒族氧化物阳离子团簇 $M_xO_y^+$ ($M=V, Nb, Ta$) 分别与 C_2H_6 和 C_2H_4 之间的反应发现, 大部分的 $M_xO_y^+$ ($M=V, Nb, Ta$) 和 C_2H_n ($n=4, 6$) 直接发生化合反应生成 $M_xO_yC_2H_n^+$, 只有 $(V_2O_5)_m^+$ ($m=1, 2, 3$) 可以与 C_2H_n ($n=4, 6$) 发生 $(V_2O_5)_m^+ + C_2H_n \rightarrow (V_2O_5)_{m-1}V_2O_4^+ + C_2H_nO$ 反应, 即 $(V_2O_5)_m^+$ 中的一个氧原子转移到了 C_2H_n 上, 发生了氧转移反应, 而 $(M_2O_5)_m^+$ ($M=Nb, Ta$) 与 C_2H_n 反应很难发生类似上述的氧转移反应. Moore等^[4]用动力学模拟方法对上述反应进行了研究, 发现 $(V_2O_5)_m^+$ 和乙烯直接结合成 $(V_2O_5)_m^+-C_2H_4$ 是决定速率步骤, 整体的反应过程如 Scheme 1 所示. 当反应物 $(V_2O_5)_m^+$ 与乙烯开始发生反应时, 带孤对电子的 V—O 端与 C_2H_4 的 π 键作用, 形成化合物 $(V_2O_5)_m^+-C_2H_4$, 然后此化合物中与氧原子相连碳上的一个氢原子经过过渡态转移到另一个碳上, 形成氢转移后的化合物. 这样与碳原子连接的 V—O 键经过这一系列过程被削弱, 致使



Scheme 1 Mechanism for the reaction between $(V_2O_5)_m^+$ ($m=1, 2$) and C_2H_4

收稿日期: 2007-10-22

基金项目: 国家“九七三”计划 (批准号: 2007CB815307)、国家自然科学基金 (批准号: 20503021) 和福建省重大科学基金 (批准号: 2005H Z01-3) 资助.

联系人简介: 林梦海, 女, 教授, 博士生导师, 主要从事量子化学研究. E-mail: lmmh@xmu.edu.cn

V—O键断裂, 形成最终产物, 即少一个氧的钒氧化物阳离子和乙醛. 本文从理论上研究了 $(M_2O_5)_m^+$ ($M = V, Nb, Ta$) 与 C_2H_4 的气相反应机理, 并探讨同族的不同金属具有不同反应活性的可能原因.

1 计算方法

所有计算均采用 Amsterdam 密度泛函程序 ADF 完成. 应用 ZORA (Zeroth order regular approximation) 近似方法计算, 选取广义梯度近似 GGA 的 BP86^[5,6] 泛函. 为了测试方法及泛函的准确性, 计算了 $(MO)^{0/+}$ ($M = V, Nb, Ta$) 的电子基态、平衡核间距、频率和离子化势能并同实验数据^[7-9] 相比, 各项数据与实验值比较吻合, 计算结果列于表 1. 在计算过程中, 碳、氢、氧元素的 $1s$ 轨道, 钒元素的 $1s \sim 2p$ 轨道, 铌元素的 $1s \sim 3d$ 轨道, 钽元素的 $1s \sim 4d$ 轨道均采用冻核近似, 价层单电子轨道用 STO 三重分裂加二重极化函数基组 (TZ2P) 展开. 对于几何优化得到的构型分别进行了相应的频率计算, 并将频率分析计算得到的零点振动能校正加入到总的电子能量中.

Table 1 Comparison of parameters for $MO^{0/+}$

$MO^{0/+}$	Calculated result				Experimental result			
	State	r_e / nm	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	P_1 / eV	State	r_e / nm	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	P_1 / eV
VO^+	$^3\Sigma$	0.15	1108.6		$^3\Sigma$	0.15 ± 0.01	1060 ± 40	
VO	$^4\Sigma$	0.16	1054.0	7.77		0.16	1011.0	7.25
NbO^+	$^3\Sigma$	0.17	1047.2				1000.1	
NbO	$^4\Sigma$	0.17	990.5	7.60	$^4\Sigma$	0.17	989.0	7.90
TaO^+	$^3\Delta$	0.17	1054.3				1018.1	
TaO	$^2\Delta$	0.17	1034.0	7.95	$^2\Delta$	0.17	1028.9	8.61

2 结果与讨论

2.1 $(V_2O_5)_m^+$ ($m = 1, 2$) 与 C_2H_4 的反应

对于反应



采用密度泛函理论计算了两个反应各阶段的能量, 优化各化合物的几何结构, 并且通过频率计算判断出最稳定的构型.

$V_2O_5^+$ 和 C_2H_4 反应过程中的反应物、中间体、过渡态以及产物的几何结构列于图 1 中. 对于反应物 $V_2O_5^+$, Calatayud 等^[10] 用密度泛函的方法系统地计算了 $V_xO_y^+$ ($x = 2 \sim 4, y = 2 \sim 10$) 体系. 得到了 $V_2O_5^+$ 的不同几何构型, 其中最稳定的构型如图 1(A) 所示. 钒原子带正电荷, 氧原子带负电荷. 表 2 中列出了 $M_2O_5^+$ ($M = V, Nb, Ta$) 和中间体的部分键长、相应的 Mulliken 重叠集居数及指定原子的总原子

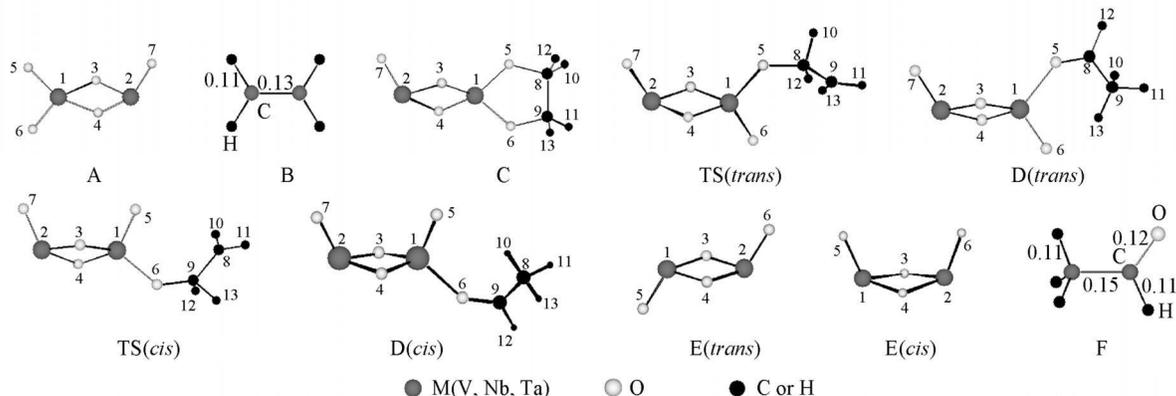


Fig 1 Optimized geometries of the reactant, intermediate and products for the reaction between $M_2O_5^+$ ($M = V, Nb, Ta$) and C_2H_4

自旋密度. 对于 $V_2O_5^+$, 由 O5和 O6的自旋密度可以看出, $V_2O_5^+$ 的一个未配对的单电子分配在这两个氧原子上, 而其它的氧原子上没有电子, 所以当 $V_2O_5^+$ 和 C_2H_4 发生反应时, C_2H_4 中 π 键电子转移到 O5和 O6之间, 从而生成闭合环状的化合物 C(见图 1).

Table 2 Selected bond distance Mulliken overlap populations and total atomic spin density for compounds A, C and D

Atom	Bond distance(Mulliken overlap population) /nm				Total atomic spin density	
	M1—O5(A)	M1—O6(A)	M1—O5(C)	M1—O5(D)	O5(A)	O6(A)
V	0.17(0.20)	0.16(0.23)	0.17(0.18)	0.20(0.10)	0.73	0.50
Nb	0.18(0.26)	0.17(0.30)	0.19(0.25)	0.21(0.12)	0.69	0.47
Ta	0.18(0.30)	0.18(0.32)	0.19(0.28)	0.20(0.22)	0.61	0.54

对于化合物 C的结构, Fielicke等^[11]用红外质子光谱观测了钒氧化物团簇-烯烃化合物的结构, 并且对其进行了理论计算, 发现乙烯分子单独与一个氧原子成键而形成的开环结构比闭合环状结构的能量高 87.8 kJ/mol. 在反应物发生化合反应形成钒氧化物团簇-烯烃化合物后, 将要经过过渡态即氢原子的转移. 当化合物 C中乙烯分子的一个氢原子要转移到另一个碳原子上时, 相应的一个 C—O键被削弱而断裂. 在此有两种情况: 一种是顺式断裂(*cis*), 即 C9上的一个氢原子转移到 C8上, C5—O8断裂, 相应的过渡态是 TS(*cis*) (图 1); 另一种是反式断裂(*trans*), 即 C8上的一个氢原子转移到 C9上, C6—O9断裂, 相应的过渡态是 TS(*trans*). 氢原子转移之后形成化合物 D. 化合物 D(*trans*)中的 V1—O5由于氢原子的转移作用而被削弱, 吸收一定的能量后断裂, 得到反式产物 E(*trans*)和乙醛 F. 对于产物 $V_2O_4^+$, 它有顺式和反式 2种异构体, 如图 1中产物 E(*cis*)和 E(*trans*). 根据构型优化以及频率计算, 顺式 $V_2O_4^+$ 的能量比反式的高 14.6 kJ/mol, 所以产物中反式的 $V_2O_4^+$ 出现几率高些.

表 3给出了钒族氧化物阳离子团簇和乙烯反应过程中主要阶段的能量差. ΔE_1 是 $A + B \rightarrow C$ 的能量差, ΔE_2 是 $C \rightarrow TS$ 的能量差, ΔE_3 是 $D \rightarrow E + F$ 的能量差, ΔE 是 $A + B \rightarrow E + F$ 的能量差.

Table 3 Calculated energy difference for the reactions of $(M_2O_5)_m^+$ ($M = V, Nb, Ta; m = 1, 2$) with C_2H_4

$M_xO_y^+$	$\Delta E_1 / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta E_2 / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta E_3 / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta E / (kJ \cdot mol^{-1})$
$V_2O_5^+$ (<i>cis</i>)	-310.1	122.5	233.2	-120.4
$V_2O_5^+$ (<i>trans</i>)	-310.1	100.7	236.2	-135.0
$Nb_2O_5^+$	-219.9		218.6	-45.1
$Ta_2O_5^+$	-193.5		262.1	15.5
$V_4O_{10}^+$	-209.0	28.8	220.7	-116.6
$Nb_4O_{10}^+$	-181.0			
$Ta_4O_{10}^+$	-183.1			

* $\Delta E_1 = E_C - E_A - E_B$, $\Delta E_2 = E_{TS} - E_C$, $\Delta E_3 = E_E + E_F - E_D$, $\Delta E = E_E + E_F - E_A - E_B$.

图 2是 $V_2O_5^+$ 与 C_2H_4 反应中顺式及反式结构的势能面图, 以 $V_2O_5^+$ 和 C_2H_4 的能量之和作为零点. 由图 2可见, 第一步是 $V_2O_5^+$ 和 C_2H_4 的化合反应, 放热 310.1 kJ/mol, 生成很稳定的化合物 $V_2O_5^+ - C_2H_4$. 之后经过顺式(*cis*)和反式(*trans*)两种过渡态结构, 形成两种反应路径. 若在氢原子转移过程中采取顺式(*cis*)断裂, 形成过渡态 TS(*cis*)需要吸收的能量是 122.5 kJ/mol, 之后则放热形成氢原子转移后的化合物 D(*cis*), 此化合物中的 V—O键吸收 233.2 kJ/mol能量后断裂, 生成顺式的 $V_2O_4^+$ 和乙醛, 反应最终是放热 120.4 kJ/mol. 因此顺式反应是可以发生的. 相应的反应若采取反式(*trans*)断裂, 形成过渡态 TS(*trans*)需要吸收的能量比相应顺式的少 19.2 kJ/mol. 氢原子转移后吸收 236.2 kJ/mol的能量生成反式的 $V_2O_4^+$ 和乙醛, 整个反应最终放热 135.0 kJ/mol, 比顺式反应放热更多, 反应可以顺利进行. 总之, 对于 $V_2O_5^+$ 和 C_2H_4 的反应, 采取反式的路径更加有利于反应的进行, 最终反应是 $V_2O_5^+$ 的一

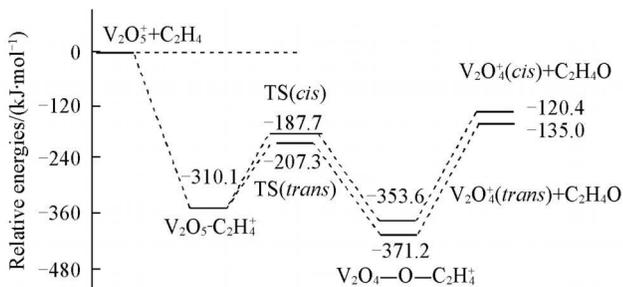


Fig 2 Potential energy surfaces for the reaction between $V_2O_5^+$ and C_2H_4

个氧原子转移到 C_2H_4 上, 生成了产物 $V_2O_4^+$ 和 C_2H_4O , 发生了氧转移反应. 由于情况类似, 在后面的 $Nb_2O_5^+$ 与 $Ta_2O_5^+$ 和 C_2H_4 反应中, 只讨论反式的情况.

对于反应 (2), 其反应过程与反应 (1) 基本相同, 即首先反应物化合生成 $V_4O_{10}^+-C_2H_4$, 乙烯上一个氢原子转移, 然后 $V-O$ 键断裂, 最后得到产物 $V_4O_9^+$ 和乙醛. 与 $V_2O_5^+$ 和 乙烯的反应不同的是第一步的化合反应. 图 3 是 $V_4O_{10}^+$ 、过渡态和 $V_4O_9^+$ 的几何结构.

首先, 反应物 $V_4O_{10}^+$ 的最稳定结构是一个不规则的金刚石四面体结构, 端连的 $V-O$ 键 $V14-O3$ 、 $V14-O8$ 、 $V12-O9$ 和 $V11-O10$ 键长几乎相等, 平均键长是 0.16 nm ; 而其它桥连的 $V-O$ 键的平均键长是 0.18 nm , 这与文献 [12] 的结果相符.

对于第一步反应, 与 $V_2O_5^+$ 同 C_2H_4 的化合反应不同, 由于 $V_4O_{10}^+$ 的未成对电子集中在端位的 $V14-O3$ 上, 孤对电子并没有如 $V_2O_5^+$ 那样分散在两个氧原子上, 所以当 $V_4O_{10}^+$ 与 C_2H_4 结合时, C_2H_4 的一个 C 只和 $V_4O_{10}^+$ 顶端的 O3 成键, 故不会出现如上述 $V_2O_5^+$ 反应的闭合环状结构. 这个化合过程总共放热 209.0 kJ/mol 之后, 化合物 $V_4O_{10}^+-C_2H_4$ 中的一个氢原子转移, 经过的过渡态相对应的虚频是 -928.8 cm^{-1} , 这个频率比 $V_2O_5^+$ 反应中反式过渡态的虚频 -766.8 cm^{-1} 稍大. 氢原子完全转移之后削弱了 $V-O$ 键, 所以化合物吸收一定能量使钒-氧键断裂, 最终得到少了一个氧原子的产物 $V_4O_9^+$ 和乙醛.

对于 $V_4O_9^+$, 与原反应物 $V_4O_{10}^+$ 相比, 少了一个氧原子后结构有细微变化. 靠上面部分桥连的 $V-O$ 键 $V10-O1$ 、 $V10-O2$ 和 $V10-O3$ 的键长有所增长, 为 0.17 nm , 靠下面部分桥连的 $V-O$ 键的键长并没有变化, 依然为 0.18 nm , 而氧原子与钒原子端位的 $V-O$ 键 $V11-O7$ 、 $V13-O8$ 和 $V12-O9$ 键长缩短至 0.16 nm . $V_4O_{10}^+$ 与 乙烯的反应过程中主要阶段的能量差值列于表 3 中, 整体反应放热为 116.6 kJ/mol , 所以反应可以顺利进行.

2.2 $(M_2O_5)_m^+$ ($M = Nb, Ta$, $m = 1, 2$) 与 C_2H_4 的反应

根据文献 [3] 的报道, 实验上只有 $(V_2O_5)_m^+$ ($m = 1, 2$) 可以和 C_2H_4 顺利发生氧原子转移的反应, 而 $(Nb_2O_5)_m^+$ 只微量的发生反应, $(Ta_2O_5)_m^+$ 则根本不发生如上反应. 对于 $M_2O_5^+$ ($M = Nb, Ta$) 的反应, 我们首先假设 $M_2O_5^+$ ($M = Nb, Ta$) 也可以按照上述 $V_2O_5^+$ 同 C_2H_4 一样反应, 如 Scheme 1 所示的步骤, 计算了反应各阶段化合物的构型和能量. 反应物、中间体以及产物的几何结构如图 1 所示, 它们的部分键长、相应的重叠布居及指定原子的自旋密度的值都列于表 2. 表 3 列出了反应各步骤的能量差. 从表 2 中可以看出, 钒氧化物阳离子及其相对应的化合物中的钒-氧键要比相应的铌-氧和钽-氧键弱很多. 对于金属氧化物阳离子 A 中将要和乙烯发生反应的 $M-O$ 键 $M1-O5$ 和 $M1-O6$, 由于铌和钽原子半径要比钒原子的大, 所以铌-氧和钽-氧键的键长比钒-氧键的长; 但是对于重叠布居, 钒-氧键的小一些, 所以此键较弱. 对于化合物 C, $M-O$ 键 $M1-O5$ 和 $M1-O6$ 性质相同. 当 $M_2O_5^+$ 结合 C_2H_4 后, 金属-氧键有所削弱, 从表 2 可以看出, 与 Nb 和 Ta 相比, $V_2O_5C_2H_4^+$ 中的 $V-O$ 键被削弱得最多, 所以相

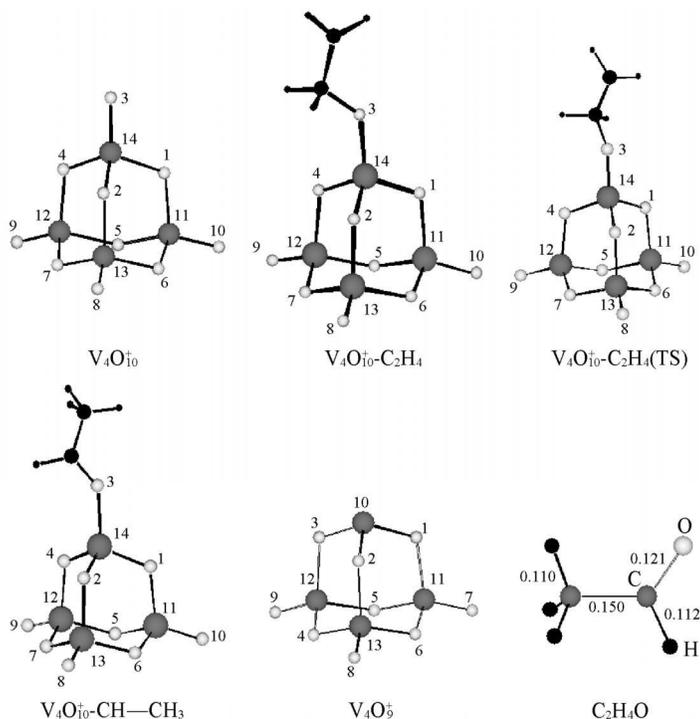


Fig 3 Optimized geometries of the reactant, intermediate and product for the reaction between $V_4O_{10}^+$ and C_2H_4

Bond distances are in nm.

对地它更加容易发生氢原子的转移及 V—O 键的断裂.

在过渡态的计算中, $V_2O_5^+$ 的反应对应的过渡态很容易找到, 顺式和反式的过渡态所对应的虚频分别是 -730.4 和 -766.8 cm^{-1} , 几何结构如图 1 所示. 对于氢原子转移后的化合物 D, M1—O5 将会吸收一定能量断裂而生成产物. 若此键越强, 它断开要求吸收的能量越多, 则越不利于反应的进行. 如表 2 所示, Ta—O 键的重叠布居数为 0.22, 是 V—O 键的 2 倍多, 所以它要吸收更加多的能量才可断键, 对反应是不利的. 由表 3 中的能量差 ΔE_3 可见, Ta 的化合物的 ΔE_3 是同族中最大的, 达到 262.1 kJ/mol . 根据整体反应放热的能量差, 计算结果与实验结果完全一致. 如表 3 所示, ΔE 为 $M_2O_5^+ + C_2H_4 \rightarrow M_2O_4^+ + C_2H_4O$ 最终放出的能量, 钒氧化物阳离子团簇反应放热 135.0 kJ/mol , 反应可以顺利进行; 铌氧化物阳离子团簇反应放热 45.1 kJ/mol , 反应是可以进行, 但与钒相比则微弱许多. 钽氧化物阳离子团簇反应反而是吸热反应, 所以不能进行如上反应. 对于 $M_4O_{10}^+$ 的反应, 与 $M_2O_5^+$ 的反应情况类似. 当 $M_4O_{10}^+$ ($M = Nb, Ta$) 和 C_2H_4 结合形成离子-分子化合物时, 其放出的热量是 $V_4O_{10}-C_2H_4^+$ 放出热量的数倍, 此化合物如此稳定以至于后续的那些反应步骤不会发生. 因此实验上 $M_4O_{10}^+$ ($M = Nb, Ta$) 和 C_2H_4 只是直接发生化合反应.

参 考 文 献

- [1] Cox P. A. Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties [M], Oxford: Clarendon Press, 1992
- [2] Rao C. N. R., Raveau B. Transition Metal Oxides [M], New York: VCH Publishers, 1995
- [3] Zenkai K. A., Justes D. R., Castleman A. W. Jr. J Phys Chem. A [J], 2001, **105** 10237—10245
- [4] Moore N. A., Mitric R., Justes D. R., et al. J Phys Chem. B [J], 2006, **110** 3015—3022
- [5] Perlow J. P. Phys Rev. B [J], 1986, **33** 8822—8824
- [6] Becke A. D. Phys Rev. A [J], 1988, **38** 2398—2402
- [7] Green S. M. E., Alex S., Fleischer N. L., et al. J Chem. Phys [J], 2001, **114** 2653—2668
- [8] Felicke A., Meijer G., Hekken G. V. J Am. Chem. Soc [J], 2003, **125** 3659—3667
- [9] Calabryud M., Silvi B., Andres J., et al. Chem. Phys Lett [J], 2001, **333** 493—503
- [10] Calabryud M., Andres J., Beltran A. J Phys Chem. A [J], 2001, **105** 9760—9775
- [11] Felicke A., Mitric R., Meijer G., et al. J Am. Chem. Soc [J], 2003, **125** 15716—15717
- [12] Vyboishchikov S. F., Sauer J. J Phys Chem. A [J], 2001, **105** 8588—8598

DFT Studies on Gas-phase Reaction Mechanism of $(M_2O_5)_m^+, m=1, 2$ ($M = V, Nb, Ta$) and C_2H_4

CHEN Jian, TAN Kai, LIN Meng-Hai^{*}, ZHANG Qian-Er

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Center for Theoretical Chemistry,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The reaction mechanisms of group V transition metal oxide cations $(M_2O_5)_m^+, m=1, 2$ ($M = V, Nb, Ta$) with ethylene were studied by density functional theory with BP86 method. For the reaction $(M_2O_5)_m^+ + C_2H_4 \rightarrow (M_2O_5)_{m-1}M_2O_4^+ + C_2H_4O$, the bond V—O was broken after the transition state and the oxygen transfer happened. It has both *cis* and *trans* transition structures for the reaction of $V_2O_5^+$ and C_2H_4 , the path with the *trans* transition structure was energetically favorable. The calculation results show that when it reacted with C_2H_4 , the $(V_2O_5)_m^+$ was highly exothermic, but the $(M_2O_5)_m^+$ ($M = Nb, Ta$) were slightly or even not exothermic. This is well in line with the experimental results. The different reactivity of the group V transition metal oxide cluster ions is attributed to the different bond strength of the metal-oxygen bonds.

Keywords Gas-phase reaction mechanism; Group V transition metal oxide; C_2H_4 ; Density functional theory

(Ed: Y, D)