

学校编号：10384
学 号：B9925022

分类号：____密级：____
UDC: _____

厦门大学理学博士学位论文

铁、钨、钼对氮活化的理论研究

王 朝 杰

指 导 老 师：徐 昕 教授
张乾二教授

学 位 级 别：博 士

专 业 名 称：物理化学

论文提交日期：2003 年 8 月

论文答辩日期：2003 年 8 月

学位授予单位：厦门大学

学位授予时间：2003 年 月

答辩委员会主席：

论文评阅人：

厦门大学化学系

二〇〇三年八月

Theoretical Study of Dinitrogen Activation
by
Iron, Ruthenium, and Osmium

A thesis submitted for the degree of

Doctor of Philosophy

Xiamen University

Chaojie Wang

Supervisor: Professor Xin Xu

Professor Qian-er Zhang

Department of Chemistry

Xiamen University

August, 2003

目 录

中文摘要	i
英文摘要(Abstract)	iv
第一部分 绪论和理论方法	1
第一章 绪论	1
1.1 N_2 的性质和结构	1
1.2 N_2 活化与固定的实验研究	3
1.3 N_2 活化与固定的理论研究	6
1.4 本论文的工作	8
参考文献	9
第二章 密度泛函理论简介	12
2.1 早期的密度泛函理论——Thomas - Fermi 理论	13
2.2 现代密度泛函理论——Hohenberg - Kohn - Sham 理论	14
2.2.1 Hohenberg - Kohn 定理	14
2.2.2 Kohn - Sham 方程	15
2.3 寻找交换关联函数	16
2.3.1 交换关联能分成两部分	16
2.3.2 各种交换关联函数	18
2.4 本文的计算方法	23
参考文献	23
第二部分 铁、钨和钨原子对氮分子活化的理论研究	25
第三章 密度泛函方法研究铁与氮分子间的相互作用	26
3.1 前言	26
3.2 计算方法	27
3.3 结果与讨论	28
3.3.1 N_2 的计算	28
3.3.2 Fe 原子的计算	31
3.3.3 FeN_2 复合物	32
3.3.4 直线形的 FeN_2	32
3.3.5 弯曲的 FeN_2	38
3.3.6 单侧双配位的 FeN_2	39
3.3.6.1 五重态的 S- FeN_2	41
3.3.6.2 三重态的 S- FeN_2	46
3.3.6.3 单重态的 S- FeN_2	51
3.3.7 NFeN 化合物	54
3.3.7.1 五重态的 B-NFeN	54
3.3.7.2 三重态的 B-NFeN	56
3.3.7.3 单重态的 B-NFeN	59
3.3.8 直线形的 NFeN	60
3.3.9 FeN_2 和 NFeN 的比较	62
3.3.10 联接 S- FeN_2 和 B-NFeN 的过渡态(TS)	63
3.4 结论	65
参考文献	65

附录数据	68
第四章 钌原子对氮分子的活化	71
4.1 前言	71
4.2 计算方法	71
4.3 结果与讨论	71
4.3.1 Ru 原子计算	72
4.3.2 直线形的 RuN ₂	72
4.3.3 弯曲的 RuN ₂	75
4.3.4 单侧双配位的 RuN ₂	72
4.3.4.1 五重态的 S-RuN ₂	77
4.3.4.2 三重态的 S-RuN ₂	79
4.3.4.3 单重态的 S-RuN ₂	81
4.3.5 单侧双配位过渡态 TS-RuN ₂	83
4.3.6 化合物 NRuN	85
4.3.6.1 三重态的 B-NRuN	85
4.3.6.2 五重态的 B-NRuN	88
4.3.6.3 单重态的 B-NRuN	89
4.3.7 直线形的 NRuN	91
4.3.8 Ru 对 N ₂ 活化的能量途径	93
4.4 结论	94
参考文献	95
第五章 铱原子对氮分子的活化及与铁钌的比较研究	96
5.1 前言	96
5.2 计算方法	97
5.3 结果与讨论	98
5.3.1 Os 原子计算	98
5.3.2 直线形的 OsN ₂	99
5.3.3 弯曲的 OsN ₂	102
5.3.4 单侧双配位的 OsN ₂	104
5.3.4.1 五重态的 S-OsN ₂	104
5.3.4.2 三重态的 S-OsN ₂	109
5.3.4.3 单重态的 S-OsN ₂	114
5.3.5 插入过渡态(TS)	117
5.3.6 化合物 NOsN	119
5.3.6.1 五重态的 B-NOsN	120
5.3.6.2 三重态的 B-NOsN	122
5.3.6.3 单重态的 B-NOsN	123
5.3.7 直线形的 NOsN	125
5.4 结论	127
5.5 铁钌铱对 N ₂ 活化比较研究	128
参考文献	132
第三部分 铁族原子簇对氮分子的活化	133
第六章 铁族原子簇对 N ₂ 的活化	134
6.1 前言	134

6.2 计算方法	135
6.3 结果与讨论	136
6.3.1 Fe ₂ N ₂ 体系	136
6.3.2 Ru ₂ N ₂ 体系	144
6.3.3 Os ₂ N ₂ 体系	150
6.4 结论	157
参考文献	158
致谢	

厦门大学博硕士学位论文摘要库

铁、钌、锇对氮活化的理论研究

摘要

氮的活化与固定一直是实验和理论研究的重要课题之一,无论是工业固氮还是生物固氮或者无机固氮,其活性中心都是以过渡金属为主要成份,因而研究过渡金属原子、团簇和表面与 N_2 之间的相互作用,对于认识已有的催化合成氨的反应机理、探索生物固氮的机制和无机固氮的条件具有十分重要的意义。本文选用密度泛函理论(DFT),系统而详细地研究了铁族单原子、双原子簇对 N_2 络合活化作用。论文主要包括三部分的内容:

第一部分 第一章我们概述了近年来在实验和理论方面研究工业合成氨、生物固氮、液相固氮、无机固氮和气相过渡金属原子和簇与氮的反应的进展和存在的问题,提出本文将研究的内容。第二章对所用的计算方法的理论基础进行简介,从密度泛函理论的初步提出——Thomas-Fermi 理论到现代密度泛函理论——Hohenberg-Kohn-Sham 理论建立及提出的多种交换关联泛函与发展完善的方向作了简单的介绍。

第二部分 铁钌锇对 N_2 活化的比较研究(第三、四、五章)

铁、钌、锇三个元素位于周期表中第 VIII B 族中的第一组,在物理化学性质方面具有很多相似性,但又有差别,特别是 Fe 与 Ru 和 Os,从原子结构参数可以体现出来。虽然这三种元素都是价层为 8 个电子,但是核电荷数则相差 18、32,因而内层电子的相对论效应就越来越明显,在第六周期中由于镧系收缩导致 Os 的 6s 轨道收缩,能级降低,与 5d 轨道接近简并,从而使基态电子组态从 Ru 的 $5s^1 4d^7$ 变为 $6s^2 5d^6$ 。从铁到钌至锇,ns 轨道的有效半径和(n-1)d 轨道的比值逐渐减小,也就说在 d 轨道参与成键的能力从上到下逐渐增强,体现在与相同的未饱和的原子共价结合时,从上到下的键能逐渐增加,与饱和体系结合时,由于 d 轨道越来越弥散,在电子的授予和反馈方面将随原子序数增加而增强。从第一电离能和电负性反映出 Os 比 Fe、Ru 难失去 6s 电子,比二者有更大的吸引电子的能力。

通过 Fe、Ru、Os 与 N_2 络合的不同构型和自旋态分别对照分析,从中得出三种原子对 N_2 络合活化的异同。

(一) 直线形结构 L-MN₂(M=Fe, Ru, Os): L-FeN₂, 能量最低的稳定态是 $1^3\Sigma^-$, 其中 N-N 键长为 1.117Å, 相对于 Fe(a^5D)+N₂($X^1\Sigma_g^+$)基态的总能量是热力学不稳定态,其它能量较高的态中 $1^5\Phi$ 对 N_2 的活化程度最大为 1.157Å; L-RuN₂ 中,能量最低的稳定态是 $1^3\Delta$, 其中 N-N 键长为 1.121Å, 相对于 Ru(a^5F)+N₂($X^1\Sigma_g^+$)总能量要低 12.8kcal/mol, $1^3\Sigma^-$ 低 5.0 kcal/mol。能量高而活化大的态是 $1^5\Sigma^+$, 对 N_2 的活化程度最大为 1.184Å; L-OsN₂ 中,最低的稳定态是 $1^3\Sigma^-$, 其中 N-N 键长为 1.124Å, 比 Os(a^5D)+N₂($X^1\Sigma_g^+$)总能量低 11.1kcal/mol, $1^1\Sigma^+$ 低 4.1kcal/mol。能量较高而活化大的态是 $5^3\Delta$, N-N 键长为 1.178Å。对于相同体系相同构型,不同原子的最稳定态之间的差别体现出三种原子性质不同,虽然有逐渐增长的趋势,可见三种原子活化能力逐渐增强,而 Ru 与 Os 性质相近,都能络合生成单端基直线形稳定态,Fe 原子却不能。对 N_2 最大活化程度也是 Ru 和 Os 相近。对于相同的 $1^3\Sigma^-$, 未成对电子组态均为 δ^2 , 稳定性相对于各自基态碎片是 FeN₂<RuN₂<OsN₂, 可见直线构型中三者的络合强度是 Fe<Ru<Os, 其中的 N-N 键长分别为 1.117、1.115、1.124Å。Fe、Ru、Os 与 N_2 络合成直线形的相同之处在于三者都能与 N_2 形成稳定态、范德华力作用态,与 N_2 之间三者都是通过强的 N_2 的 5σ 授予和很小的 π 授予作用以及 M 的 $d\pi$ 反馈作用协同结果而络合在一起,但是在 L-OsN₂ 中,存在非常明显的 Os 的 $sd\sigma$ 轨道和 N_2 的 4σ 轨道重叠,Fe、Ru 中则没有类似情况。Fe、Os 都主要以 $s^1 d^7$ 组态成键,而 Ru 则是介于 $s^1 d^7$ 和 d^8 组态间,当三者都有部分 np 轨道参与成键时,都能使 N-N 键长伸长更多,但体系能量升高。总之直线形的单端配位构型中 Fe、Ru、Os 都不能把 N_2 活化到双键或更低程度,但是 Ru 和 Os 能

与 N_2 稳定结合。三者的直线形构型在实验上都观察得到，计算结果和实验观测的振动光谱符合较好。

(二) 弯曲构型 $B-MN_2$ ：三种原子与 N_2 间都不能形成稳定态，只能生成少数范德华力作用态和两类过渡态。Fe 易形成一类联系单端配位和单侧双配位的过渡态，而 Ru 和 Os 可以形成另一类，即 Ru、Os 不对称插入 $N\equiv N$ 的过渡态。

(三) 单侧双配位 $S-MN_2$ ：具有 C_{2v} 对称性，Fe、Ru、Os 本身可以有多个组态出现，与 N_2 络合因而非常容易产生能量相近的低能电子态，计算复杂。这种构型是改变 M 的电子结构，考察其对 N_2 活化状况的最好构型。对于五重态的 $S-MN_2$ ， $S-FeN_2$ 计算能量最低的是 1^5B_2 ，其中 N-N 键长为 1.126Å，相对于基态碎片能量高出 6.4kcal/mol，对 N_2 活化最大的为 6^5A_2 ，N-N 距离为 1.368Å； $S-RuN_2$ 中能量最低的是 1^5A_2 ，其中 N-N 键长为 1.191Å，相对于基态碎片能量高出 61.8kcal/mol，N-N 活化最大能量高的是 2^5A_1 ，N-N 距离为 1.492Å； $S-OsN_2$ 中是 1^5B_2 ，其中 N-N 键长为 1.352Å，相对于基态碎片能量高出 70.2kcal/mol， N_2 活化最大的是 5^5A_2 ，N-N 距离为 1.444Å。对于三重态的 $S-MN_2$ ， $S-FeN_2$ 计算能量最低的是 1^3B_1 ，其中 N-N 键长为 1.153Å，相对于基态碎片能量高出 12.1kcal/mol，对 N_2 活化最大的为 11^3A_2 ，N-N 距离为 1.357Å； $S-RuN_2$ 中是 1^3A_1 ，其中 N-N 键长为 1.144Å，相对于基态碎片能量高出 0.8kcal/mol，能量高但 N-N 活化最大的为 4^3A_2 ，N-N 距离为 1.246Å； $S-OsN_2$ 中是 1^3B_1 ，其中 N-N 键长为 1.190Å，相对于基态碎片能量高出 17.4kcal/mol， N_2 活化最大的为 14^3A_2 ，N-N 距离为 1.458Å。对于单重态的 $S-MN_2$ ， $S-FeN_2$ 能量最低的是 1^1B_1 ，其中 N-N 键长为 1.155Å，相对于基态碎片能量高出 33.7kcal/mol，对 N_2 活化最大的是 11^1A_1 ，N-N 距离为 1.427Å； $S-RuN_2$ 中是 1^1A_1 ，其中 N-N 键长为 1.163Å，相对于基态碎片能量高出 30.2kcal/mol，N-N 活化最大的是 2^1A_1 ，N-N 距离为 1.412Å； $S-OsN_2$ 中是 1^1B_1 ，N-N 键长为 1.446Å，相对于基态碎片能量高出 27.2kcal/mol， N_2 活化最大的是 6^1B_1 ，N-N 距离为 1.446Å。

从上面的数据可见，由于 Fe 和 Os 的基态都是 s^2d^6 ，在电子态上是一致的。三个自旋态得到的能量最低态中，N-N 键长从 Fe 到 Os 逐渐增加，反应出活化能力有逐渐增强的趋势。活化程度最大都到双键以下，接近或达到单键程度，这都是电子结构改变的结果。在 $S-MN_2$ 电子结构方面，三种原子具有共性：如果电子只是 d 轨道间变化，对 N_2 活化不大，但是可以形成能量较低的稳定态；当 M 的与 ns 轨道能量相近的 np 轨道部分参与成键时，M 对 N_2 的活化能力增强，可以到双键程度，但是完全有 np 电子时 ($4b_1$ 轨道有占据)，反而活性降低，由于 $p-\pi$ 电子排斥作用；体系中的电子如果被激发到 $2a_2$ 反键轨道上时， N_2 被活化的程度明显增大，可以达到单键的程度，但这类态能量偏高，在对 N_2 最大活化程度方面，三原子差别不大。单侧双配位构型中，M 与 N_2 间主要是通过 σ/π 、 π/π 之间的授予和反馈作用，同时还存在强弱不同的 σ/σ 作用。以形成能量最低的五重态为例，从 Fe 到 Os，与 N_2 轨道重叠作用的逐渐增强，对 N_2 活化程度也逐渐增大。

(四) 化合物 NMN ：由于 Fe、Ru、Os 的价层电子数目和轨道的空间伸展方向相同，与同一元素生成的化合物在结构上具有相似性，在实验上利用同位素效应得出 NMN 键角在 115° 左右，我们计算的结果与之吻合得很好，计算所得的振动频率与实验亦相符。由于金属原子 Fe、Ru、Os 的原子半径逐渐增加，但 Ru 和 Os 相差很小，可以预计所形成化合物的键长应该是逐渐增加，Ru 和 Os 接近。我们计算的结果与实验观察的红外谱相符合的态是 $NFeN(1^3B_1)$ 、 $NRuN(1^1A_1)$ 、 $NOsN(1^1A_1)$ ，键长值为 1.568、1.685、1.682Å，键角分别为 115.0、107.2、105.3°。这些化合物分别与基态 $M+N_2$ 总能量相比，能量差值从 Fe 到 Os 逐渐减小，也就是说化合物的相对稳定性是 $NFeN < NRuN < NOsN$ ，进一步表明，M 对 N_2 络合活化，完全解离活化的趋势也就越来越大， $NOsN(1^1A_1)$ 仅比 N_2+Os 的基态高 17kcal/mol，而 $NRuN(1^1A_1)$ 却比 N_2+Ru 的基态高 75kcal/mol， $NFeN(1^3B_1)$ 则比 N_2+Fe 的基态高 126kcal/mol。所有直线形的 NMN 都是非常高的能态，不如弯曲结构稳定。

(五) 解离活化 M 与 N₂ 之间可以形成直线形 L-FeN₂、弯曲 B-FeN₂、单侧双配位 S-FeN₂、插入 TS、化合物 NFeN 等, 这些构型间又可以互相转化, 变化过程中涉及对称性为 C_v、C_s、C_{2v}、D_h, 根据一般反应中遵守的自旋守恒和轨道对称性守恒的原则, 我们得到一系列络合活化的势能曲线图 3-22,23、4-12,13、5-13,14。从所得完整势能曲线和局部势能曲线来看, Fe 原子直接活化解离 N₂ 能垒在 100kcal/mol 以上, 而 Ru 则在 40kcal/mol 以上, Os 就低得多在 6kcal/mol 以上, 可见三种原子对 N₂ 的络合活化解离的能力是 Fe<Ru<Os。然而从前面知道直线形构型是从 Fe 到 Os 稳定性逐渐增加, 那么由直线形 L-MN₂ 转变为有利于活化的构型——单侧双配位的 S-MN₂ 时, 能垒是从 Fe 到 Os 逐渐升高。

(六) 活化反应: Andrews 等进行了许多过渡金属与 N₂ 反应的实验, 生成了多种新的物种, 对其形成的机理还有待理论研究。我们认为如果只考虑单个原子的情况, 其反应机理如图 5-14 所示。在激光溅射下, 可以产生各种能量的 M^{*} 原子, 图中的各种途径都有可能发生, 结合我们的计算分析, 初步认为对于 Fe, 形成 NFeN 很难以从左边的途径实现, 而 Ru 则是两边都可能, 而 Os 主要是左边的途径。

第三部分(第六章) Fe₂N₂ 体系用全电子基组, Ru₂N₂ 和 Os₂N₂ 用赝势基组 Lan12dz 和 6-311+G*, 采用 DFT/B3LYP 方法研究了铁族双原子与 N₂ 分子形成不同构型中的络合活化作用, 具体考察了 Fe 双原子与 N₂ 结合可能的十二种构型, 在此基础上计算了 Ru 和 Os 的七种构型, 从结构变化、成键特征以及轨道布局分析比较概括如下:

(1) 所有构型中, N₂ 的键轴和 M₂(M=Fe、Ru、Os) 键轴互相垂直的构型是最有利于 M₂ 对 N₂ 的活化, Fe 可以使络合 N₂ 从三重键活化到双键以下, Ru 则可以把 N₂ 活化到单键程度或者完全解离, 而 Os 则是完全使络合的 N₂ 解离成 N, 可见对 N₂ 络合活化的能力是 Fe<Ru<Os, 这种构型是所有结构中对 N₂ 活化最大的构型, 而且此构型在能量上也比其它构型有利些。

(2) 在 M₂N₂ 不同构型体系中, N₂ 与 M₂ 之间成键主要是通过 σ/π 或 π/π 电子的授予和反馈协同作用, 但 π 键作用是主要的。

(3) 在 M₂N₂ 不同体系中, Fe、Ru、Os 原子都倾向于以接近 s¹d⁷ 或者 s^{0.5}d^{7.5} 组态与 N₂ 络合活化。低自旋态中 N₂ 得到的活化普遍比高自旋态要大。

(4) 对 M₂N₂ 体系的不同几何构型对 N₂ 活化作用的探讨, 为我们理解在这些金属表面发生的 N₂ 吸附和解离提供十分有益的理论依据。端位能使金属和 N₂ 之间紧密结合, 使其稳定化, 侧配位能使 N₂ 得到活化。如果 N₂ 吸附在表面上, 那种既能提供稳定化的端位吸附原子又能有多侧配位的原子同时存在的位置无疑是吸附活化 N₂ 的最好位置, 然而满足这样要求的三种金属的单晶面或吸附位并不多, 对于 Fe 比较松散的 Fe(111) 是比较好的, 而 Ru(0001) 的台阶处是比较理想的, 如 B₅ 中心, 所以它们能比其它晶面或位置有更大的活性。

Theoretical Study of Dinitrogen Activation by Iron, Ruthenium, and Osmium

Abstract

Molecular nitrogen (N_2) surrounds us as the major component of the atmosphere here on Earth. Only a few organisms are capable of utilizing this plentiful source of nitrogen. The process by which N_2 is incorporated into biological systems is referred to as nitrogen fixation and involves the nitrogenase enzymes that contain a metal-sulfide cluster at the active site. The recent X-ray crystal structure of one such enzyme cofactor has inspired increased interest in the mechanism by which nitrogenase converts N_2 to ammonia. Since the discovery of the first dinitrogen complex, $[(H_3N)_5Ru(N_2)]Cl_2$ in 1965, the coordination chemistry of this simple molecule has flourished, and dinitrogen compounds of almost every transition element have been prepared. Some of this early coordination chemistry of N_2 was aimed at modeling what was believed to be the active site of nitrogenase. Additionally, there is continued interest in developing new kinds of reactivities for coordinated N_2 in an attempt to achieve a different goal: the discovery of new catalytic processes for the fixation and functionalization of dinitrogen.

At the turn of last century, the imminent need for a source of fixed nitrogen became apparent, as natural source of nitrogen compounds used largely for fertilizers, were being depleted. The Haber-Bosch process, which has proven the most successful commercially, reacts N_2 gas with three equivalents of H_2 gas over a transition metal iron catalyst to produce ammonia. While this reaction is exothermic and thermodynamically favored under ambient conditions, the feedstock gases must be compressed to several hundred atmospheres to favor ammonia production at the high temperatures currently required. A catalyst that could perform this reaction at lower temperatures, and therefore lower pressures, would be economically advantageous; advancements in this area have been made using a Barium-promoted oxide-supported ruthenium-based catalyst instead of an Fe-based catalyst.

While the Haber-Bosch process differs substantially from the biological fixation of dinitrogen, both of these processes involve the activation of N_2 by a transition metal-containing catalyst. Numerous efforts have been made to develop synthetic metal-based catalysts to functionalize molecular nitrogen under mild conditions. Although some progresses have been made in this area, many of the systems remain intriguing curiosities and are commercially impractical. The limited reactivity of dinitrogen and the harsh conditions required to convert N_2 into useful nitrogen-containing compounds are in contrast with the reactivities of the other small molecules. The catalytic activation of molecular nitrogen to produce nitrogen-containing compounds under mild conditions remains one of the loftier goals in chemistry. Theoretical and experimental study dinitrogen activation is one of the most interesting subjects.

The present work presents a detailed theoretical study on the activation of dinitrogen by iron, ruthenium, and osmium atoms and diatoms. The contents of this thesis are described in three parts.

Part I consists of two chapters. In the first chapter, we reviewed the structure and properties

of N₂. We summarized the most important achievements on the experimental and the theoretical studies of the activation and fixation of dinitrogen. Chapter 2 presented a brief introduction of density functional theory (DFT), which is the working-horse in the present study.

In this work hybrid density functional method B3LYP, implemented in the Gaussian 98 suite of program, was employed to do full geometry optimizations. Harmonic vibrational frequencies were obtained at the same level to characterize the stationary points as local minima or first-order saddle points, and to obtain zero-point energy (ZPE) corrections for monoatomic and diatomic iron, ruthenium, and osmium containing-dinitrogen complexes and compounds with different spin multiplicities and electronic states. All electron basis sets were applied to Fe and N and effective core potential plus double-zeta-quality basis sets for Ru and Os were utilized. Bonding properties were discussed according to results from natural bond orbital analysis and Mulliken population analysis.

Detailed results are summarized in **Part II** and **Part III**.

Part II includes three chapters, which report the calculation results for N₂ interaction with Fe, Ru and Os atoms, respectively. Fe, Ru, and Os locate in the same column of three different rows. The *nd* contraction is much more severe for the *3d* transition series than that for the *4d* and *5d* transition series, indicating that *d*-electron participation in the chemical bonding is more significant for the second and third transition series than for the first. For heavier transition elements in which the characteristic lowering of the *d* shell in energy with respect to the next *s* shell in row 5 may be superseded by the relativistic stabilization of *s* shells and destabilization of *d* shells in row 6. The more *6s* contraction than that of *5s* or *4s* leads to a nearly degeneracy of *6s* to *5d*. Thus Fe, Ru, and Os have different bonding capability to dinitrogen. If metal atom is in the ground-state configuration of $d^n s^2$, as is the case for most transition elements, the metal atom is rather inactive in the chemistry of N₂ activation, due to the strong electron repulsion between σ or π electrons of N₂ and the diffusive *s* electrons in the metal. Bonding with dinitrogen is enhanced as the electronic state of metal atom is in $d^{n+1} s^1$ or is promoted to $d^{n+1} s^1$ or d^8 and $d^n s^1 p^1$, as the *s* occupation in metal is decreased.

The dinitrogen molecule is poorly suited to act as a ligand. Compared to CO, which is isoelectronic to N₂, non-polar N₂ is both a poorer σ -donor and a weaker π -acceptor, and is therefore more difficult to activate. The bonding mode of N₂ is highly dependent on the nature of the metal center(s), and the ligand environment used. The typical bonding structures are shown in Figure 1-3.

The bonding of N₂ to a metal can be categorized by the ability of the metal center(s) to reduce or 'activate' the N-N bond, via donation of electron density into the π^* -orbitals of the dinitrogen moiety. The degree of back-bonding is typically measured by the weakening of the N-N bond, observed both from the increase in the bond length compared to free N₂, and the decrease of the N-N stretching frequency (from infrared and Raman spectroscopy).

Based on the results of MN₂ (M=Fe, Ru, and Os), conclusions can be drawn as follows.

(1) In the linear structure of L-MN₂, the lowest state is $1^3\Sigma^-$, $1^3\Delta$, and $1^3\Sigma^-$ for Fe, Ru, and Os, respectively. While L-FeN₂ ($1^3\Sigma^-$) is unstable by 5.2 kcal/mol with respect to the ground state Fe(⁵D)+N₂($1^1\Sigma_g^+$), L-RuN₂($1^3\Delta$) and L-OsN₂($1^3\Sigma^-$) are more stable than their ground state reactants by 12.8 and 11.1 kcal/mol, respectively. The N-N bond length in L-MN₂ (M=Fe, Ru, and

Os) is 1.117, 1.121, and 1.124 Å, respectively, indicating that the dinitrogen (the calculated N-N distance in free N₂: 1.096 Å) is only slightly activated by Fe, Ru, and Os. The trend of increasing elongation of N-N distance in L-MN₂ suggests an increased activation ability of the metal center from up row to down row. For L-MN₂ (1³Σ⁻) with an open-shell δ² configuration, the order of the stability is FeN₂<RuN₂<OsN₂. In the L-OsN₂, there exists unambiguous overlap between hybrid *sdσ* orbital of Os and 4σ orbital of N₂, this doesn't appear in L-FeN₂ and L-RuN₂.

(2) Bent structure complexes, B-MN₂, are all unstable. Most of them are transition states, which either correspond to a state that connects a linear MN₂ to a side-on MN₂; or corresponds to a state that relates to an asymmetric insertion of the metal into the N-N bond.

(3) Side-on MN₂ (S-MN₂) complexes possesses a C_{2v} symmetry. Thus there exist various kinds of electronic structures of low-lying states. The elongation of N-N is not significant in the respective ground state of S-MN₂ for M=Fe, Ru and Os. For instance, the lowest state of S-FeN₂ is 1⁵B₂, where the N-N distance is 1.126Å, only 0.03 Å longer than the N-N distance in the free N₂. N₂ can be strongly activated in some high-lying states. For example, the N-N bond length in 1¹B₁ of S-OsN₂ is 1.446Å, comparable to the N-N bond length in H₂N-NH₂. S-MN₂ are all uphill as compared to their ground state reactants.

(4) Our calculations show that formation of NMN from the ground state M and N₂ are all endothermic; while formation of NMN from the ground state M and atomic N are all exothermic. The optimized structures and the calculated vibrational frequencies of NFeN (1³B₁), NRuN (1¹A₁), and NOsN (1¹A₁) are in good agreement with those from Andrews' experiments. We show that the order of the stability is NFeN<NRuN<NOsN. The endothermicity of NMN with respect to M+N₂ is 17, 75, and 126 kcal/mol for M = Os, Ru, and Fe, respectively, indicating that a direct insertion into N≡N is easiest for osmium atom and the insertion reaction is most difficult for iron atom.

(5) As N₂ approaches to a metal center, the activation may develop along the routine from L-MN₂ to B-MN₂ to S-MN₂ and then to NMN. The insertion barriers from S-MN₂ to NMN are calculated to be ~100 kcal/mol for Fe, ~40 kcal/mol for Ru and ~6 kcal/mol for Os, showing that a direct insertion into N₂ is feasible for Os; while unfeasible for Fe.

Part III includes chapter 6, which deals with the nitrogen activation by diatomic systems. Twelve different kinds of coordination structures were investigated for Fe₂N₂; while seven different kinds of coordination structures were investigated for Ru₂N₂ and Os₂N₂. A side-on coordination mode with N-N and M-M bond axes being perpendicular to each other was found to be the most effective way to activate the N≡N bond by M₂ for all three metals. While Os₂ was shown to lead to a full dissociation of N₂ into 2N, Ru₂ is capable of activating N₂ to a partial dissociation of N₂ or elongating the N-N bond length to that of an N-N single bond distance. Fe₂ was found to be the least active. The N-N distances can only be elongated to that of a double bond distance by Fe₂. In M₂N₂, the metal atoms tend to adopt a configuration of s¹d⁷ or s^{0.5}d^{7.5}. In general, M₂ in low spin states are more active towards N₂ than do the high spin states.

Our calculations show that terminal coordination modes stabilize M-N₂; while side-on coordination modes are best for N₂ activation. Thus we anticipate that an active center on a catalyst surface should be a cluster that possesses some metal atoms to provide terminal coordination sites and some other metal atoms to provide side-on coordination sites.

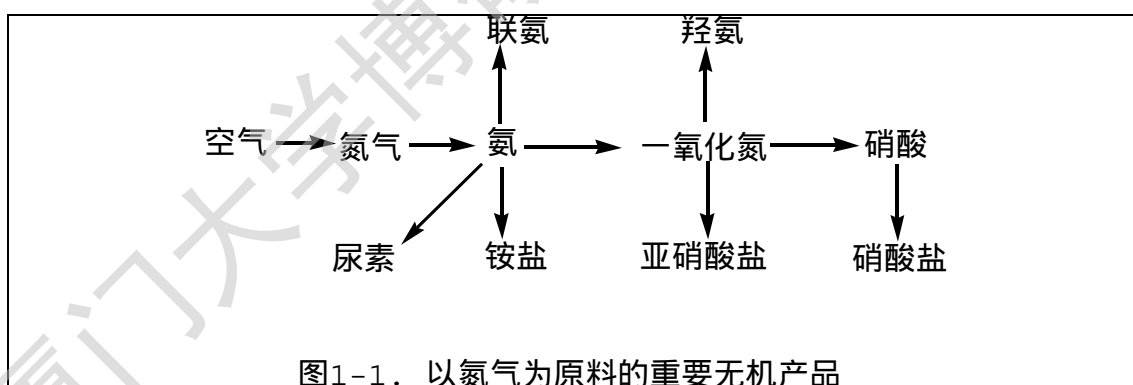
第一部分 绪论和理论方法

第一章 绪论

自从十九世纪人们认识到氮与氢反应生成的氨有助于农作物生长以来,氮的活化与固定就成为人们关心的热点之一。人们一直在研究如何才能把该反应高效地利用起来。二十世纪初叶找到工业合成氨的铁催化剂,三十年代认识到生物固态的钼固氮酶,六十年代合成出第一个双氮配位化合物,直到今天,人们对氨合成反应机理还不完全清楚。虽然找到了性能更好但成本高的钨催化剂,得到了几种固氮酶的晶体结构,但对生物中氮还原机理还远不了解,无机固氮之路还遥远。但是这并没有阻止探索的步伐。从各个角度和层次去研究氮的活化与固定都是一次有益的尝试,为认识这一特殊反应积累点滴。

1.1 N₂的性质和结构

氮是元素周期表中第 V 主族的第一个元素,它是在 18 世纪 70 年代初期从空气中发现的,第一个认识到氮是空气组分之一的是瑞典人 Scheele。从发现氮到现在的两个多世纪以来,氮化学有了很大的发展,并且了解到它和生活、工农业生产以及尖端技术等各个方面都有着密切的联系。氮在地壳中的重量百分比是 0.0046%,绝大部分以氮分子(N₂)的形式存在于大气中,体积百分比为 78%。大气中的氮气是取之不尽、用之不竭的天然资源,从空气中分离出来的氮气,不仅是常用的保护气氛,而且用它作原料还可制得一系列的重要的工农业产品,如图 1-1,特别是各种肥料。随着世界人口的增加,对粮食的需求日益增加,氮肥的用量也越来越来大。除氮肥外,硝酸是重要的基本化工原料,制造炸药、染料及医药等各种产品都离不开它。



氮在自然界主要以双原子分子的形式存在于大气中,因而工业上从液态空气分馏来获得氮气。分子氮的物理性质如表 1-1。众所周知,氮分子不活泼。室温下,氮气仅能和金属锂反应,生成氮化锂。它还能和某些过渡金属配位络合,生成双氮络合物,提高温度,氮的活性增加,特别是在催化剂的作用下,典型的反应如 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ 。氮分子的结构式为: $\text{N} \equiv \text{N}$: ,即两个氮原子间以三键相结合, N - N 距离为 1.0976Å,和其它具有三键的体系,如 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H})$, $\text{CO}(\text{C} \equiv \text{O})$, $\text{HCN}(\text{H} - \text{C} \equiv \text{N})$ 等比较, N₂ 显得特别不活泼。氮分子的这种稳定性,可从它的分子基态的电子结构中得到答案。氮分子基态的电子结构为: $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$, 而乙炔分子基态的电子结构为: $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$, 换句话说, N₂ 的 HOMO 是 $3\sigma_g$, 它的能量很低,因此, N₂ 的电离能(15.58eV)很高,接近 Ar 的值(15.75eV)。在 N₂ 中, $1\pi_u$ 轨道能量比 $3\sigma_g$ 的低,电离能更高,在 C₂H₂ 中, $1\pi_u$ 电子的电

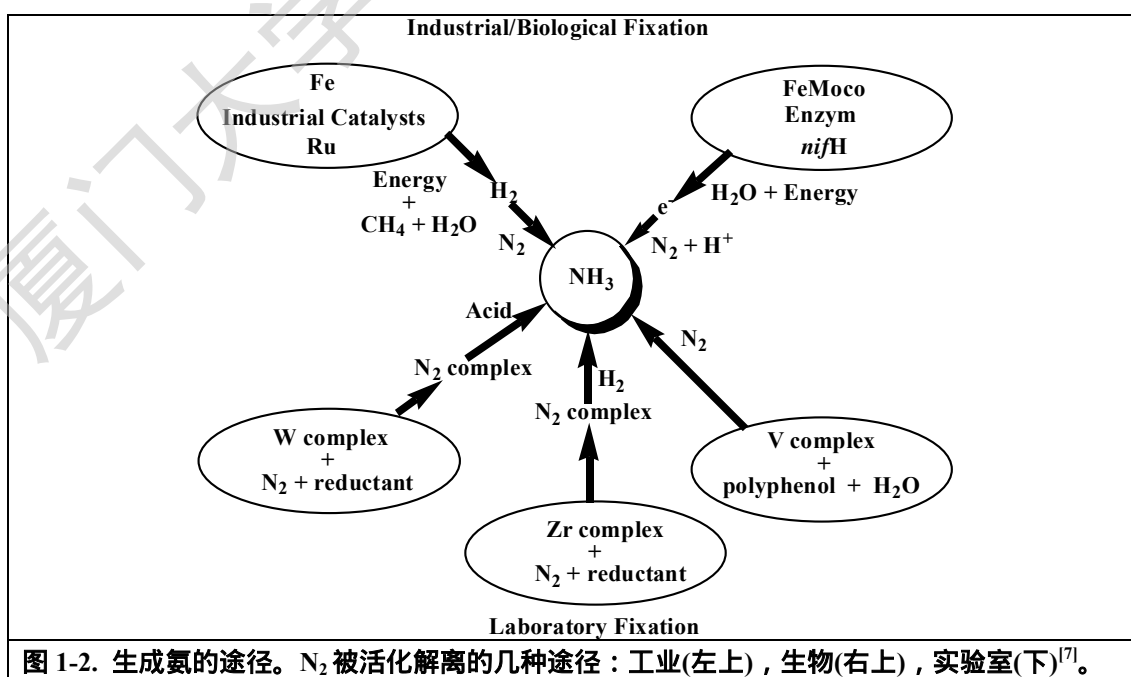
表 1-1 氮分子的重要物理常数^[1]

性质	温度(K)	数值
转变温度(α -立方到 β -六方)	35.61	-237.55
熔点	63.14	-210.01
沸点	77.36	-195.79
临界温度	126.2	-146.95
临界压力		3.40MPa
转变热($\alpha - \beta$)	35.61	228.9J.mol ⁻¹
熔化热	63.14	720J.mol ⁻¹
蒸发热	77.36	5.586kJ.mol ⁻¹
C_p^0 (热容)	298	39.12J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
离解能		941.8kJ.mol ⁻¹
固体密度(α -型)	20.6	1.0265g.cm ⁻³
(β -型)	63	0.8792g.cm ⁻³
液体密度	76.21	0.8163 g.cm ⁻³
气体密度	273/101.3kPa	1.25046 g.cm ⁻³
液体介电常数	78.5	1.455
液体粘度	64	2.10 \times 10 ⁶ Pa.s
液体表面张力	78	4.624 \times 10 ⁻² N.cm ⁻¹

离能仅为 11.4eV，同时，N₂ 分子的 1 π_g 轨道(LUMO)比 3 σ_g 轨道能量高 8.6eV。它仅能为电正性高的碱金属等提供的电子所占领，而在 3 σ_g 和 1 π_g 轨道之间又无其它的轨道，这就决定了 N₂ 的特殊稳定性而不活泼。常常用 N₂ 气来作为一种惰性的保护气。^[2]

对于 N₂ 本身的研究有其内在意义。一是认识它的光电性质。现在关于 N₂ 分子本身的研究报道不少^[3-8]，Roten^[3]利用激光诱导荧光研究 N₂(B³ Π_g)和 w³ Δ_u 、A³ Σ_u^+ 碰撞偶合，振动能级间存在偶合。Huber^[4]用同步辐射研究 N₂ 的 f Rydberg 系列吸收谱。Loureiro^[5]等用微波放电研究 N₂ 余晖中一些激发态的寿命。二是检验一些理论方法。Larsen^[6]等用 FCI 和 CC(S、aSD、SD、SDT)研究了 N₂ 单重激发态的势能曲线，详细讨论了 CC 方法的优缺点。

但是研究 N₂ 的转化利用才是人们追求的主流所在。上述那种电子结构就决定了 N₂ 分子自身电子难以激发来削弱这个三重键，通常只有外部电子进入到反键轨道中才能活化固定

图 1-2. 生成氨的途径。N₂ 被活化解离的几种途径：工业(左上)，生物(右上)，实验室(下)^[7]。

它,进而解离它,转化为用途更多的 NH_3 等,但是要什么样的物种才能络合活化、吸附解离转化这个有着稳定三重键的分子呢?

1.2 N_2 的活化与固定的实验研究

没有其它任何分子能像 N_2 这样吸引世界上那么多科学家为之而付出,因为这个分子与人类的生活生产直接相关,虽然它直接并不为人体所利用,但是在人类工农业中却是直接使用,怎样才能很好地将这个三重键分子中的键破坏就是大家关注之所在,涉及 N_2 的活化与固定的研究。实验研究 N_2 活化和固定的历史很长,但是总括起来主要有四类关于 N_2 还原反应,但都还没有完全清楚,还未理解其机理。把 N_2 还原为 NH_3 的途径如图 1-2。

第一类也是最古老的研究——Haber 合成,即在高温高压下用加促进剂的 Fe 催化剂,或者是在近三十年来研究成熟的 Ru 催化剂上,使化学吸附在 Fe 表面的 N_2 和 H_2 逐步氢化反应成氨。这类工业催化 N_2 转化成氨的实验研究是多方面的。一是在与生产有些相似的环境下研究氨合成的各物种的光谱特征。廖代伟等^[8-10]用在 400~450 和常压下,对不同组成反应气中的双促进铁催化剂 A110-3 上的化学吸附物种,进行了反应条件下现场动态激光 Raman 光谱观测和迅速冷至室温后进行准现场光谱观测。对于 $\text{N}_2/3\text{H}_2/\text{A110-3}$ 体系观测到 Raman 谱峰 2040cm^{-1} , 1940cm^{-1} 和 423cm^{-1} 与 443cm^{-1} , 认为可能分别归属于 $\alpha\text{-Fe}(111)$ 面活性中心上多核络合的斜插(或直插)式与平躺式两种不同化学吸附 N_2 物种的 N-N 和 Fe-N 伸缩振动频率。同时观测到其它物种的谱峰,结果支持了作者提出的缔合式机理,即反应途径是以 N_2 的化学吸附及其与化学吸附 H 的加氢反应为速度控制步骤,而解离式机理为次要反应途径。同样他们也进行了 *in-situ* FTIR 的研究^[10], 进一步支持他们提出的在双促进铁催化剂上氨合成以缔合式途径为主、解离式途径为次的平行竞争的催化反应机理。

二是研究不同条件下 N_2 在主催化剂单晶面上的吸附解离过程。关于 N_2 在 Fe 和 Ru 的单晶面 Fe(111)、Fe(110)、Fe(100)、Fe(210)、Fe(211)、Ru(0001)、Ru(10 $\bar{1}$ 0)、Ru(11 $\bar{2}$ 1)上的吸附、解离、脱附及氨合成反应的性能等的研究报道很多^[11-28]。对于 Fe 催化剂的单晶面与 N_2 之间的相互作用的研究代表性工作是 Bozso 和 Ertl^[11]等在七十年代完成,他们用 AES、LEED、UPS、TDS 和功函测定等手段详细研究了 N_2 在 Fe 三个最低米勒指数晶面在 140~1000K 内的吸附变化。在室温以上,Fe(111)和(100)面上只有解离吸附发生。初始吸附活化能分别为 0 和 5kcal/mol,而脱附活化能为 51 和 58kcal/mol,而密排面 Fe(110)则为 7 和 56kcal/mol,在低覆盖度时。在 683K 时,三个晶面的初始吸附速率之比为 Fe(111):(100):(110) = 60:3:1。Somorjai^[12]等报道了他们关于 Fe 的五个晶面对于氨合成反应相对活性顺序的研究结果: Fe(111)>(211)>(100)>(210)>(110),在其所用的反应条件(673K, 20atm, $\text{H}_2/\text{N}_2=1:3$)下,Fe(211)面的活性接近(111)的 80%。同时发现 Fe(111)、(100) (110)三个面在接近工业氨合成条件时体现出明显的结构敏感现象,活性比为 418:25:1^[13]。Jacobi^[21]系统研究了 N 和 N_2 在 Ru 三个晶面上的吸附变化,对于 Ru 晶面也有报道说结构敏感,但有待于进一步确证。其它有关促进剂等对 N_2 吸附解离及其机理的影响都有报道^[22,23]。有关氨合成的催化剂及其反应机理可以参阅文献^[29-32]。通过单晶面上 N_2 的吸附解离及反应研究,相继提出了一些 N_2 在 Fe(111)面上的活化模型,可以参阅文献^[33]。

从单晶表面上的吸附与反应研究获得以下共识:(a)某些吸附与反应只能在特定的表面位置上发生,因而这些化学过程的发生与否由表面特定的吸附位所控制。(b)化学反应的产物因在表面特定位置上的吸附而获得特殊的稳定性,因而产物的吸附位影响着表面的反应路径。(c)表面吸附物种之间的作用和转变影响着整个反应路径。(d)共吸附物和修饰剂影响反应有三种独特方式:取代位置变换,即简单地取代反应物的活性位而改变反应途径。吸附位堵塞,即修饰剂占据反应物的吸附位,阻止吸附的几何位置和后续反应,电子效应

影响中间体的稳定性,即表面修饰剂的电子推拉直接作用中间体的成键,从而增加或减少其热稳定性。^[34]

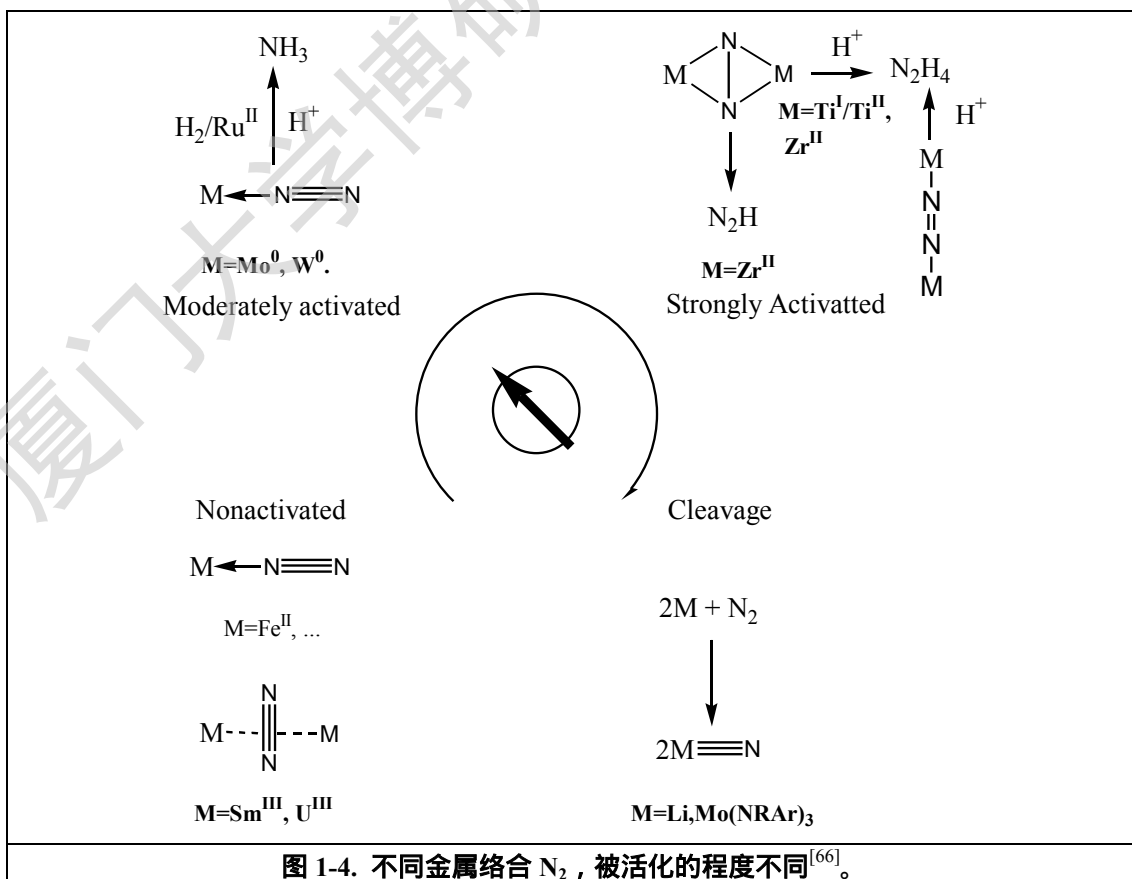
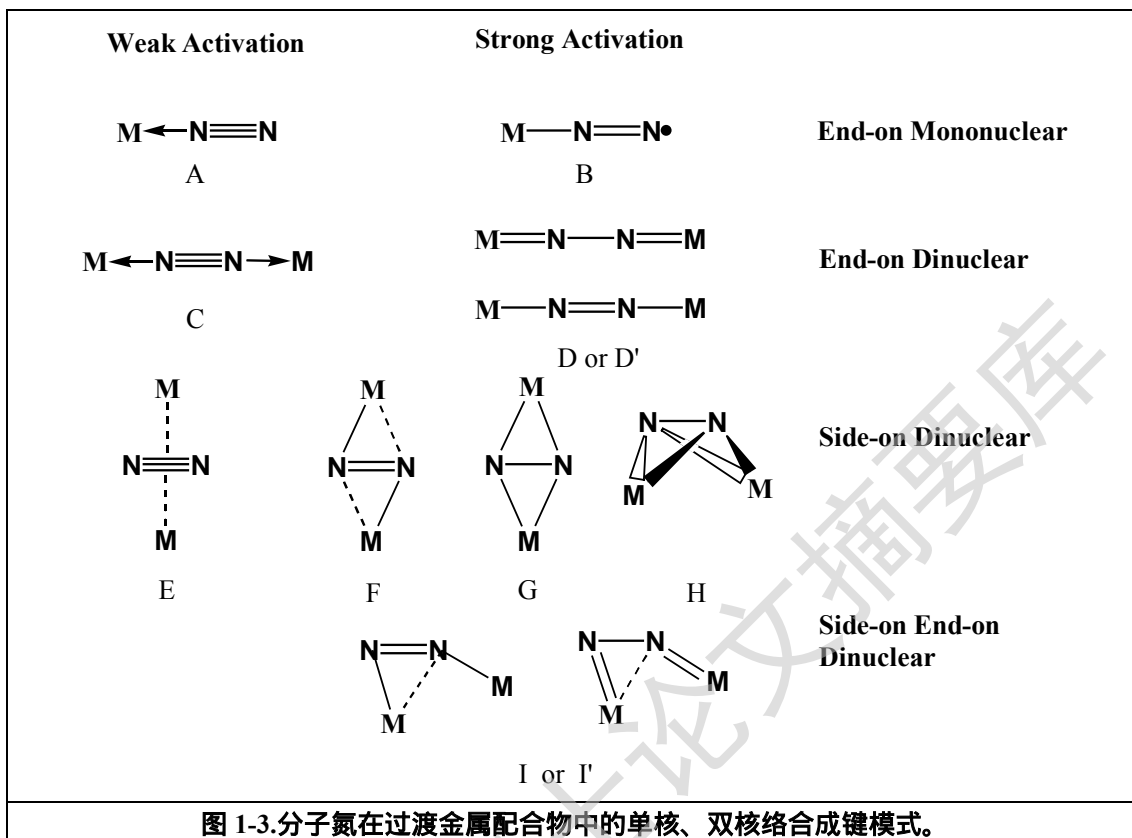
第二类是生物固氮的研究。豆科植物的根瘤菌中的一种酶能直接将大气中的 N_2 在其生长的环境中还原为可利用的氨,这种生物酶由 Fe-蛋白和 FeMo-蛋白两部分组成。1992 年 Kim 和 Rees 等人^[35-37]测出固氮酶的活性组分—— MoFe-蛋白的晶体结构,同时还定出了其活性中心铁钼辅基 (FeMo - cofactor, 简称 FeMo-co) 的结构,这是几十年来固氮酶研究中的最重大突破,为探讨固氮酶的固氮机理提供了重要的依据。自 1992 年以来,有关固氮酶的 FeMo-co 对 N_2 的活化方式已有多种模型被提出,但还没有一种既能从理论上又能从实验上很好地解释固氮酶研究中所遇到的问题。固氮酶的研究已经有几十年了,积累的大量实验事实是探讨固氮酶固氮机理的重要依据。这里只列出一些与 N_2 的活化、还原过程有关的实验事实:(1) H_2 是 N_2 还原的竞争性抑制剂,但 H_2 对 C_2H_2 等底物的还原却没有影响。在此过程中 FeMo-co 的 EPR 谱由 $S=3/2$ 变为 $S=0$, FeMo-co 获得电子的数目可能为 1 或 3,一般认为 3 更可能。(2) 尽管人们一直猜测 N_2H_4 可能是固氮酶将 N_2 还原为 NH_3 的中间产物,但至今在固氮酶的固氮过程中一直未能检测出它的存在^[38,39]。(3) 自然界除 Mo 固氮酶外,还有 V 固氮酶^[40]和全 Fe 固氮酶(固氮活性依次降低)。Mo 固氮酶的 EXAFS 的谱学研究表明在 N_2 的还原过程中,Mo 的配位环境可能未发生改变^[41]。(4) 固氮酶的活性中心 FeMo-co 有多种氧化还原形态,在发挥固氮作用之前,它必须由通常的状态(半还原态)变为活化状态,即存在一个激活的过程^[42]。在此过程中 FeMo-co 需得到 3 个电子,文献所报道的 FeMo-co 的结构实际上是氧化态的 FeMo-co 的结构。(5) FeMo-co 的结构,其骨架由 Fe_4S_3 和 $MoFe_3S_3$ 两个缺口立方烷式构型通过 3 个 S 偶联组成。在其结构中,Mo 处在 FeMo-co 边缘,处于六配位状态,在 FeMo-co 的中部存在 6 个三配位的 Fe,它们均处于配位不饱和状态。

第三类反应是 Soviet 化学派发展起来的,与 Shilov 名字相连,独特之处是在溶液环境固氮。^[44]如 V(II)化合物与多酚如儿茶酚混合固氮,仅在很窄的 pH 范围或在强碱中容易进行。开创工作是为了更接近模拟生物固氮,而发现可以用电极提供还原动力。有些体系纯粹是催化的,但其机理从未确定过。这些通常多相体系有其独特的催化性质和还原 N_2 的能力,以及在有水存在时的特殊功能。也有电解熔盐在常压下合成氨的报道^[45]

最后一类是含 N_2 的合成物与亲电试剂包括质子和有机自由基反应。这类反应的反应机理已经很合理地建立,特别是单束缚、端配位的复合物^[46]。质子化逐步完成的过程。电子从金属离子流入 N_2 ,金属被氧化,同时结合质子,这两个过程来维持 N_2 碎片近似为中性平衡,最终生成 N_2H_4 或 NH_3 或二者都有。1965 年 Allen^[47]等在水溶液中,用水合脒还原 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 企图制备 $[Ru(NH_3)_4]^{2+}$ 时,意外地得到了第一个含分子氮的配合物——二氯化双氮·五氨合钌(II), $[Ru(N_2)(NH_3)_5]Cl_2$ 。它在 IR 谱中,在 $\sim 2100cm^{-1}$ 处有一强的吸收峰。这一发现震惊了化学界,打破了长期以来认为氮分子不能作为 π 接受体,不能形成配合物的传统观念。从此,新的分子氮配合物不断涌现。人们期望通过氮分子和过渡金属元素的配位,削弱氮分子的三键,活化氮分子,以利于将氮还原成氨,从而达到固氮的目的。

迄今为止,已得到的氮分子的配合物数以百计,几乎遍及周期表上所有过渡金属元素。这类配合物通称为双氮配合物,有关的综述不断地发表^[48,49]。

在单核或双核络合物中 N_2 的络合成键模式示意图如 1-3。不同金属对络合 N_2 的活化程度不同,如图 1-4 所示,随着顺时针方向的变化, N_2 被活化的程度越来越大。现在对于合成含分子氮化合物不再是什么挑战,而其反应性是否有可以用于催化循环过程的潜力则是关键之所在。近年来在“Science”报道^[50-53]几个有意义的络合 N_2 质子化转化为 NH_3 或 N_2H_4



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库