

Pt₂O⁺ 催化 N₂O + CO 反应的理论研究

郑建辉, 王 成, 朱小蕾

(南京工业大学化学化工学院 材料化学工程国家重点实验室 江苏 南京 210009)

[摘要] 对铂原子采用 LANI2DZ 相对论有效核势基组, 对非金属原子采用 6-311+G(d) 基组, 运用密度泛函理论 B3LYP 方法研究了 Pt₂O⁺ 催化 N₂O + CO → N₂ + CO₂ 反应的反应机理. 对反应物、中间体、过渡态以及反应产物进行了全结构优化. 通过振动频率分析考察了优化的结构是能量极小点还是一级鞍点. 采用内禀反应坐标计算验证了所有过渡态连接的相关中间体. 结果表明 Pt₂O⁺ 催化反应 N₂O + CO → N₂ + CO₂ (一步反应) 是最容易发生的. 另一方面, 对于反应 N₂O + CO → N₂ + CO₂, Pt₂O⁺ 的催化活性比 PtO⁺ 高.

[关键词] 反应机理, 催化循环, 密度泛函理论

[中图分类号] O643.12 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2012)02-0072-05

Theoretical Investigation on Reaction of N₂O and CO Catalyzed by Pt₂O⁺

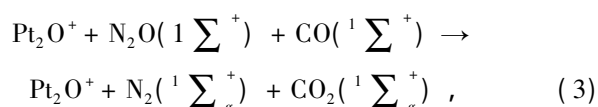
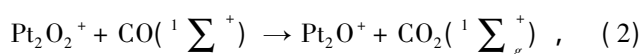
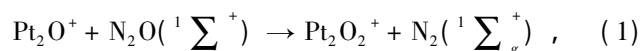
Zheng Jianhui, Wang Cheng, Zhu Xiaolei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The mechanism for the reaction N₂O + CO → N₂ + CO₂ catalyzed by Pt₂O⁺ is explored and investigated in terms of density functional theory (DFT (B3LYP)) with the relativistic effective core potential (RECP) of LANI2dz on platinum and 6-311+G(d) basis set on nonmetal atoms. The geometries for reactants, intermediates, transition states, and the products are completely optimized. All the transition states are confirmed by the vibrational frequency analysis and the intrinsic reaction coordinate calculations. The results demonstrate that the reaction N₂O + CO → N₂ + CO₂ catalyzed by Pt₂O⁺ (a one-step reaction) is most easy to occur. On the other hand, for reaction N₂O + CO → N₂ + CO₂, the catalytic activity of Pt₂O⁺ is higher than that of PtO⁺.

Key words: reaction mechanism, catalytic cycle, DFT

众所周知, N₂O 和 CO 被认为是环境污染的有害气体^[1]. N₂O 与 CO 发生作用从而减小环境污染的反应已经成为许多实验和理论研究的热点^[2-8]. 研究表明, 过渡金属催化剂能够有效催化反应 N₂O + CO → N₂ + CO₂. 最近, 人们发现铂团簇阳离子能够有效催化 N₂O 和 CO 的反应^[9, 10]. 在这些催化反应中, Pt_n⁺ 可以和 N₂O 形成铂氧离子, 然后铂氧离子能够与 CO 结合, 最后转变成裸露的铂阳离子或铂氧阳离子. 反应过程中新生成的铂氧阳离子又能够作为新的催化剂继续参与反应. 反应循环过程可以用下列反应式和图 1 来描述.



最近, Gao 等人^[11]在 B3LYP 理论水平上研究了二重态和

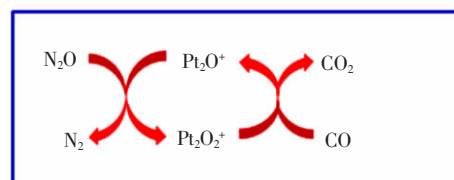


图 1 Pt₂O⁺催化 N₂O+CO 的反应

Fig.1 The reactions of CO+N₂O catalyzed by Pt₂O⁺

收稿日期: 2011-12-26.

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金(BK2008372) 、国家自然科学基金(20706029, 20876073) .

通讯联系人: 朱小蕾, 博士, 教授, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn

四重态的 PtO^+ 催化 N_2O 和 CO 反应的双态反应机理. 结果表明该反应是氧原子抽取机理. 然而它们没有涉及到 Pt_2O^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 的催化机理. 在本文中, 我们利用 B3LYP 方法探索和研究了 Pt_2O^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 的反应机理.

1 理论方法

本文用 B3LYP 方法分别对反应物、中间体、过渡态和产物的结构进行了结构优化. 通过频率分析考察了优化的结构是局部极小点还是一级鞍点. 采用 LANI2DZ 相对论有效核势 (RECP) 来描述 Pt, 使用 6-311 + G (d) 基组^[12,13] 来描述 N、C 和 O 原子. 为了证实反应路径的可靠性, 采用 Gonzalez 和 Schlegel 提出的内禀反应坐标的方法检验过渡态是否连着相应的能量局部最小点^[14,15]. 自然电荷布局分析用来分析原子上的电荷. 本文所有的计算都是采用 Gaussian 09^[16] 软件包进行的.

2 结果和讨论

2.1 反应机理

图 2 列出了沿着反应路径的反应化合物、中间体、过渡态和产物的优化后的结构. 沿反应路径的势能面图见图 3 和图 4.

2.1.1 Pt_2O^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (两步反应)

如图 2(B) 所示, N_2O 的氧原子进攻 $^{2/4}\text{Pt}_2\text{O}^+$ 的 Pt 位而形成 $^{2/4}\text{IM}_1$ ($^{2/4}\text{IM}_1$ 表示 $^2\text{IM}_1$ 和 $^4\text{IM}_1$). 在 $^{2/4}\text{IM}_1$ 中 $^{2/4}\text{Pt}_2\text{O}^+$ 的正电荷分别减小到 0.856e 和 0.885e, 也就是说, 电荷从 N_2O 转移到 Pt_2O^+ (0.144e 和 0.115e). $^2\text{IM}_1$ 较 $^4\text{IM}_1$ 能量上要低 5.37 kcal mol⁻¹. 如图 2(B) 所示, 从 $^{2/4}\text{IM}_1$ 开始, 下一步进行的是氧原子从 N_2O 转移到 Pt_2O^+ 的过程. $^{2/4}\text{IM}_1$ 经历过渡态 $^{2/4}\text{TS}_{12}$ 产生 $^{2/4}\text{IM}_2$. 在这个过程 ($^{2/4}\text{IM}_1 \rightarrow ^{2/4}\text{TS}_{12} \rightarrow ^{2/4}\text{IM}_2$) 中, N-O 键逐渐断裂. 二重态相应的 Pt-O 键的距离从 2.164 Å 减小到 1.718 Å, 四重态则从 2.177 Å 减小到 1.787 Å. 最终 $^{2/4}\text{IM}_2$ 分解成产物 ($^{2/4}\text{Pt}_2\text{O}_2^+ + \text{N}_2$). 从 $^{2/4}\text{IM}_2$ 到上述产物的过程分别放热和吸热 10.98 kcal mol⁻¹ 和 3.91 kcal mol⁻¹. 这说明 $^2\text{IM}_2$ 相对更容易分解成产物.

下面描述 Pt_2O_2^+ 和 CO 的反应过程. 如图 2(B) 所示, 二重态和四重态的反应模式是相类似的. CO 进攻 Pt_2O_2^+ 形成相应的 $^{2/4}\text{IM}_3$, 并且这个过程伴随着 Pt-Pt 键的断裂 (或 Pt-Pt 键的形成) 和 Pt-C 键的形成. 如图 3 所示, $^2\text{IM}_3$ 和 $^4\text{IM}_3$ 的结合能分别是 25.97 kcal mol⁻¹ 和 39.36 kcal mol⁻¹. $^{2/4}\text{IM}_3$ 经历氧插入机理生成稳定的中间体 $^{2/4}\text{IM}_4$. 这个过程经历过渡态 $^{2/4}\text{TS}_{34}$, 分别克服 16.78 kcal mol⁻¹ 和 22.29 kcal mol⁻¹ 的能垒. 从过渡态 $^{2/4}\text{TS}_{34}$ 到 $^{2/4}\text{IM}_4$ 分别会放出 79.59 kcal mol⁻¹ 和 72.28 kcal mol⁻¹ 的能量. 从 $^{2/4}\text{IM}_3$ 开始, 相应的 Pt-C 键和 Pt-O 键的距离最终延长到了 $^2\text{IM}_4$ 中的 3.303 Å/2.156 Å 和 $^4\text{IM}_4$ 中的 3.289 Å/2.173 Å. 与此同时, C-O 键的距离从 $^{2/4}\text{IM}_3$ 中的 2.932 Å 和 2.793 Å, 减小到 $^{2/4}\text{TS}_{34}$ 中的 1.995 Å/1.766 Å, 到最终的 $^{2/4}\text{IM}_4$ 中的 1.177 Å/1.177 Å. 最终 $^{2/4}\text{IM}_4$ 分别克服 22.96 kcal mol⁻¹ 和 21.06 kcal mol⁻¹ 的能垒分解成产物 ($^{2/4}\text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{N}_2 + \text{CO}_2$).

2.1.2 Pt_2O^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (一步反应)

如图 2(C) 所示, CO 和 N_2O 同时进攻 $^2\text{Pt}_2\text{O}^+$ 生成中间体 $^2\text{IM}_1$. 如图 4 中所示, $^2\text{IM}_1$ 有 71.29 kcal mol⁻¹ 的结合能. 带正电荷的 $^2\text{Pt}_2\text{O}^+$ 降低了 0.495e. 由 $^2\text{IM}_1$ 经历过渡态 $^2\text{TS}_{12}$ 需要克服 81.87 kcal mol⁻¹ 的能量. 从过渡态 $^2\text{TS}_{12}$ 转变到 $^2\text{IM}_2$ 放出 135.09 kcal mol⁻¹ 的能量. 最终, $^2\text{IM}_2$ 克服 37.84 kcal mol⁻¹ 的能量分解成最终的产物 (CO_2 和 N_2). 如图 2(C) 和图 4 所示, 在四重态的势能面上, CO 和 N_2O 同时进攻 $^4\text{Pt}_2\text{O}^+$ 导致 $^4\text{IM}_1$ 的形成. $^4\text{IM}_1$ 结构中 N_2O 中的氧原子连接着 Pt_2O^+ 的 Pt 位. $^4\text{IM}_1$ 的结合能是 58.27 kcal mol⁻¹. 然后, 经过过渡态 $^4\text{TS}_{12}$ 克服 58.83 kcal mol⁻¹ 的能垒生成 $^4\text{IM}_2$. 从 $^4\text{TS}_{12}$ 到 $^4\text{IM}_2$ 过程中, 释放 118.54 kcal mol⁻¹ 的能量. 最终, 中间体 $^4\text{IM}_2$ 克服 31.31 kcal mol⁻¹ 的能垒分解成 N_2 和 CO_2 . 上面二重态和四重态反应过程的最低活化能分别为 4.19 kcal mol⁻¹ 和 0.56 kcal mol⁻¹. 反应沿着四重态的反应势能面相对来说更加容易进行.

2.1.3 PtO^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$

为了比较 Pt_2O^+ 和 PtO^+ 对反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ 的催化活性, 我们也探索了 PtO^+ 对反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ 的催化机

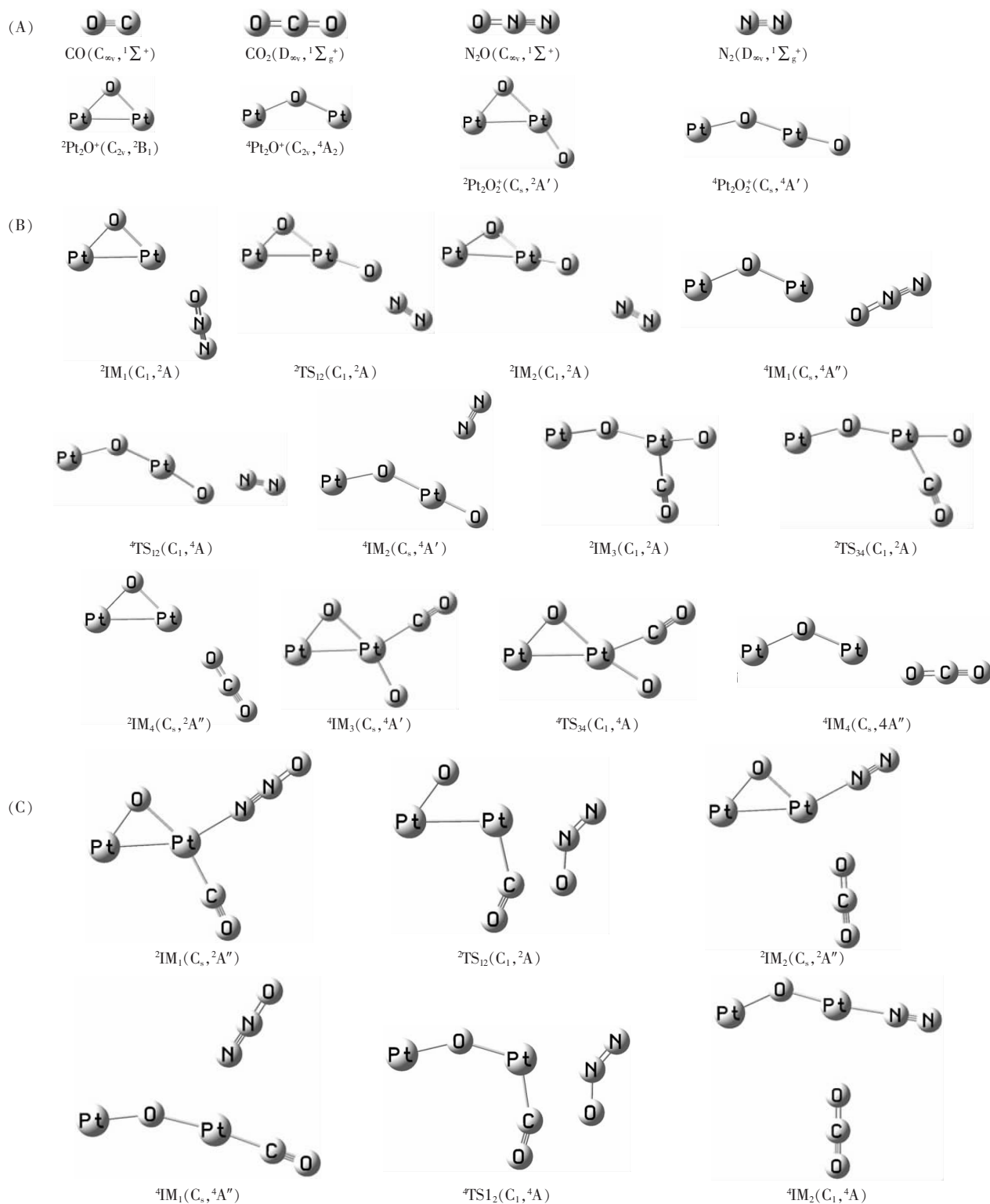

 图 2 在 B3LYP 理论水平上 Pt_2O^+ 催化 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ (一步和两步的反应) 的优化后的反应物、中间体、过渡态和产物的结构

 Fig.2 Optimized geometrical parameters for the reactants, intermediates, transition states, and products for the reaction of $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ catalyzed by Pt_2O^+ (a one-step or two-step reaction) at the B3LYP level

理. 限于篇幅, 我们简述如下. 结果表明, 两步催化反应机理与 Gao 等人的结论是一致的^[11]. 整个反应的机理是氧转移的过程, 其决速步骤的活化能为 $11.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ (相对于四重态反应物). 有趣的是, 我们发现该反应也能够通过一步进行. CO 和 N_2O 同时进攻 PtO^+ , 经过四元环的过渡态, 最终分解成产物. 经过二重态和四重态反应路径分别放热 $80.67 \text{ kcal mol}^{-1}$ 和 $86.67 \text{ kcal mol}^{-1}$, 这在热力学上是有利的. 最有利的反应路径的决速步骤的活化能为 $4.17 \text{ kcal mol}^{-1}$.

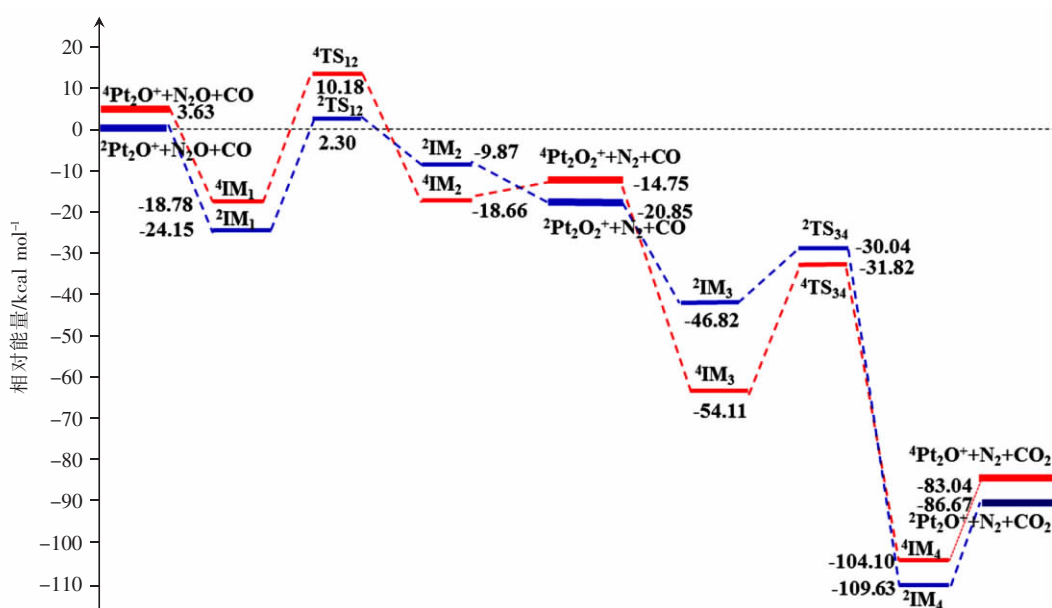

 图3 Pt_2O^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (两步反应)的二重态和四重态的势能面

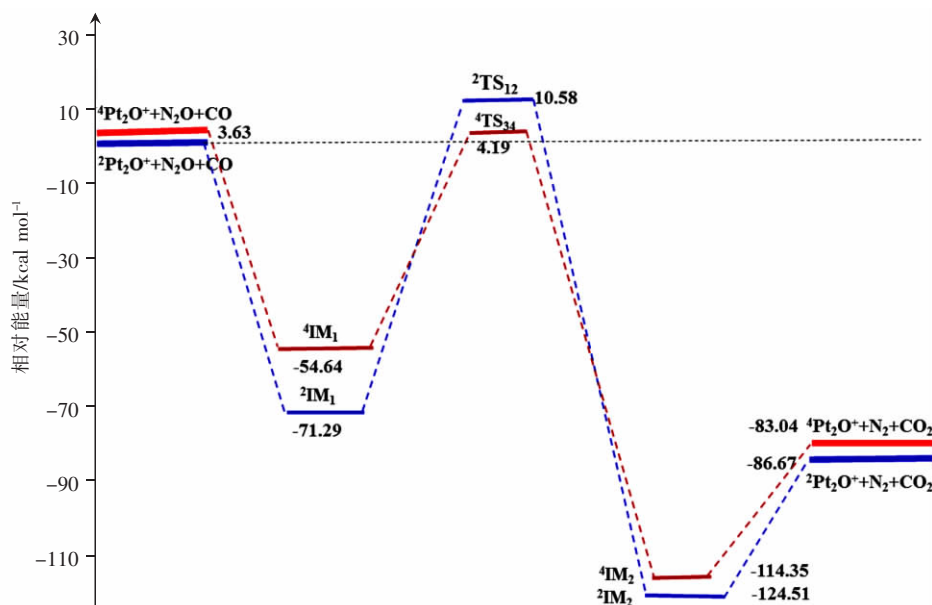
 Fig.3 Potential energy diagrams along the reaction pathway for the reaction $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ catalyzed by Pt_2O^+ (a two-step reaction) on doublet and quartet PESs

 图4 Pt_2O^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (一步反应)的二重态和四重态的势能面

 Fig.4 Potential energy diagrams along the reaction pathway for the reaction $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ catalyzed by Pt_2O^+ (a one-step reaction) on doublet and quartet PESs

2.2 Pt_2O^+ 与 PtO^+ 催化活性比较

如图3所示,对于 Pt_2O^+ 两步催化的反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$, 二重态和四重态势能面上的决速步骤(相对于对应的反应物($\text{N}_2\text{O} + \text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{CO}$))的活化能分别为 $2.30 \text{ kcal mol}^{-1}$ 和 $6.55 \text{ kcal mol}^{-1}$, 这说明反应沿着二重态的势能面是动力学较有利的。对于 PtO^+ 催化的反应,决速步骤的活化能为 $11.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。上述的结果表明, Pt_2O^+ 的催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 在动力学上是较有利的。如上所述, PtO^+ 和 Pt_2O^+ 一步催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 需要克服的活化能分别为 $4.17 \text{ kcal mol}^{-1}$ 和 $0.56 \text{ kcal mol}^{-1}$, 这表明在动力学上 Pt_2O^+ 催化该反应要比 PtO^+ 更加有利。由于 Pt_2O^+ 一步催化反应相对于两步反应拥有较少的反应步骤和更低的活化能(一步反应需活化能 $0.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、两步反应所需最少活化能 $2.30 \text{ kcal mol}^{-1}$) Pt_2O^+ 一步催化反应更容易发生。

3 结论

本文采用 B3LYP 方法研究了 Pt_nO^+ ($n=1-2$) 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 的机理. 由本文的工作可得到如下的结论:

(1) 反应的反应路径可以描述如下:

Pt_2O^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (两步反应): ${}^2\text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow {}^2\text{TS}_{12} \rightarrow {}^2\text{IM}_2 \rightarrow {}^2\text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{N}_2 + \text{CO} \rightarrow {}^2\text{IM}_3 \rightarrow {}^2\text{TS}_{34} \rightarrow {}^2\text{IM}_4 \rightarrow {}^2\text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{N}_2 + \text{CO}_2$;

Pt_2O^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (一步反应): ${}^4\text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow {}^4\text{IM}_3 \rightarrow {}^4\text{TS}_{34} \rightarrow {}^4\text{IM}_4 \rightarrow {}^4\text{Pt}_2\text{O}^+ + \text{N}_2 + \text{CO}_2$.

(2) Pt_2O^+ 催化的反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ 是热力学和动力学有利的过程. 其一步反应是最容易发生的. PtO^+ 催化反应 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (一步或者两步反应) 都是可能发生的.

【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-Inter-Science, 1997.
- [2] Blagojevic V, Orlova G, Bohme D K. O-atom transport catalysis by atomic cations in the gas phase: reduction of N_2O by CO [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(210): 3545-3555.
- [3] Chang K S, Lee H J, Park Y S, et al. Enhanced performances of N_2O destruction in the presence of CO over the mixed metal oxide catalysts derived from hydrotalcite-type precursors [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 309(1): 129-138.
- [4] Starikovskii A Y. Kinetics and mechanism of reactions in the N_2O -CO system at high temperatures [J]. Chem Phys Reports, 1994, 13(1): 151-190.
- [5] Wang Y, Fu G, Zhang Y, et al. O-atom transfer reaction from N_2O to CO: a theoretical investigation [J]. Chem Phys Lett, 2009, 475(4/6): 202-207.
- [6] Chiodo S, Rondinelli F, Russo N, et al. On the catalytic role of Ge^+ and Se^+ in the oxygen transport activation of N_2O by CO [J]. J Chem Theory Comput, 2008, 4(2): 316-321.
- [7] Bohme D, Schwarz H. Gas-phase catalysis by atomic and cluster metal ions: the ultimate single-site catalysts [J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(16): 2336-2354.
- [8] Lavrov V V, Blagojevic V, Koyanagi G K, et al. Gas-phase oxidation and nitration of first-, second- and third-row atomic cations in reactions with nitrous oxide: periodicities in reactivity [J]. J Phys Chem A, 2004, 108(26): 5610-5624.
- [9] Balaj O P, Balteanu I, Roßteuscher T T J, et al. Catalytic oxidation of CO with N_2O on gas-phase platinum clusters [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(47): 5519-5522.
- [10] Balteanu I, Balaj O P, Beyer M K, et al. Reactions of platinum clusters ${}^{195}\text{Pt}_n^+$ ($n=1-24$) with N_2O studied with isotopically enriched platinum [J]. Phys Chem Chem Phys, 2004, 43(47): 5519-5522.
- [11] Gao L G, Song X L, Wang Y C, et al. Theoretical investigation on the reaction of N_2O and CO catalyzed by PtO^+ [J]. J Chem Theory Comput, 2011, 968(1/3): 31-38.
- [12] Andrae D, Häußermann U, Dolg M, et al. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements [J]. Theor Chim Acta, 1990, 77(2): 123-141.
- [13] Gronert S. The need for additional diffuse functions in calculations on small anions: the G2(DD) approach [J]. Chem Phys Lett, 1996, 252(5/6): 415-418.
- [14] Gonzalez C, Schlegel H B. An improved algorithm for reaction path following [J]. J Chem Phys, 1989, 90(4): 2154-2161.
- [15] Gonzalez C, Schlegel H B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates [J]. J Phys Chem, 1990, 94(14): 5523-5527.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A.02 [M]. Wallingford: Gaussian Inc, 2009.

【责任编辑: 顾晓天】