

论文

Mo/MCM-22分子筛碳化钼活性中心结构及甲烷活化机理的密度泛函研究

朱洪元 张元 周丹红 关静 包信和

(辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所 辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所 辽宁师范大学化学化工学院功能材料化学研究所 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室)

摘要 应用密度泛函理论研究了H-MCM-22分子筛上碳化钼活性中心的几何结构和电子结构,并对甲烷在该活性中心上的C-H键活化机理进行了研究。设计了两种结构的活性中心模型:Mo(CH₂)₂(模型A)和Mo(CH)CH₂(模型B),它们都嫁接在MCM-22分子筛超笼边缘的T4位的Brønsted-酸性位上,用3T簇模型代替分子筛的骨架,对所设计的模型进行了几何结构优化和电子结构分析。所有计算都是在B3LYP/6-31G**水平完成,对钼原子采用LanL2DZ赝势。结构优化结果显示Mo与CH₂端基以双键结合,键长在0.17~0.19 nm之间,而Mo与CH端基以叁键结合,键长为0.19 nm。通过自然键轨道(NBO)分析证明中心钼原子是通过σ-键与骨架氧原子结合。根据前线分子轨道的分析,预测了甲烷活化反应将发生在甲烷分子的HOMO和钼活性中心的LUMO之间,即C-H键的电子流向Mo-C键的π反键轨道。甲烷C-H键断裂后,H原子和CH₃基团分别与Mo-C键上的C和Mo成键。在模型A上反应的活化能为119.97 kJ/mol,在模型B上,甲烷H原子可以分别结合到CH₂端基或CH端基上,对应的活化能分别为91.37 kJ/mol和79.07 kJ/mol。

关键词 [MCM-22分子筛](#); [碳化钼物种](#); [甲烷](#); [密度泛函](#); [活化能](#)

收稿日期 2006-8-30 修回日期 2006-11-20

通讯作者 周丹红 dhzhou@dicp.ac.cn

DOI

分类号

