



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

Project : Beckmann rearrangement reaction catalyzed by acidic sites of zeolite: Nanoscale Materials by Design (MRG5280223)

โครงการ การศึกษาการเกิดปฏิกิริยา Beckmann rearrangement บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (MRG5280223)

โดย ดร. จักรพันธ์ ศรีเจริญศรี

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาการเกิดปฏิกิริยา Beckmann rearrangement
บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

ดร. จักรพันธ์ ศิริเจริญศรี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว.
ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Project Code: MRG5280223

รหัสโครงการ MRG5280223

Project Title : Beckmann rearrangement reaction catalyzed by acidic sites of zeolite:

Nanoscale Materials by Design

ชื่อโครงการ การศึกษาการเกิดปฏิกิริยา Beckmann rearrangement บนตัวเร่งปฏิกิริยา
ซีโอไลต์

Investigator: Jakkapan Sirijaraensre

ชื่อนักวิจัย จักรพันธ์ ศิริเจริญศรี

E-mail Address: fscijkp@ku.ac.th

Project Period: 2 years

ระยะเวลาโครงการ 2 ปี

Keywords: zeolite, density functional theory, dehydration reaction, aldoxime, nitrile

กิตติกรรมประกาศ

รายงานโครงการฉบับนี้จะไม่สามารสรสำเร็จลุล่วงไปได้ถ้าไม่ได้รับการสนับสนุนทุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และคำแนะนำตลอดจนการสนับสนุนจากศาสตราจารย์ ดร.จรัส ลิ้มตระกูล ซึ่งเป็นนักวิจัยที่ปรึกษาของโครงการ นอกจากนี้ขอขอบคุณสาขาเคมีเชิงฟิสิกส์, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์ และมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ที่อนุเคราะห์สถานที่และอุปกรณ์ต่างๆในงานวิจัยชิ้นนี้

จักรพันธ์ ศิริเจริญศรี

กันยายน 2554

Abstract

With considerable academic and industrial attention focused on green chemical processes, environmentally friendly nanomaterials such as zeolites have been systemically modified and tuned to meet such requirements in various industrial chemical reactions. The dehydration of benzaldoxime over Fe-ZSM-5 zeolite has thus been systematically investigated by means of the ONIOM(M06:UFF) scheme. Four different forms of iron-oxo are used for the active center of Fe-ZSM-5: a) monooxo iron cation $[\text{FeO}]^+$, b) dioxo iron cation $[\text{OFeO}]^+$, c) superoxo cation $[\text{FeO}_2]^+$, and d) dihydroxo iron cation $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$. Both the redox and nonredox mechanisms for the dehydration process were investigated. For the redox mechanism, this route begins with the oxygen-end benzaldoxime adsorption complex. From this adsorption mode, its orientation facilitates the transfer of a hydrogen atom from the oxime-carbon to a ligand bound on the iron metal acting as a hydrogen acceptor and the transfer of the hydroxyl group to oxidize the iron metal center, yielding the formation of the nitrile product and the oxidized Fe-ZSM-5 zeolite. In a single reaction step, these two processes occur simultaneously over these iron-oxo species with the exception of the dioxo-iron cation. In the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ system, the hydrogen-abstraction step occurs initially and then the hydroxyl-abstraction step takes place sequentially. As the latter is a barrierless step, the dehydration of benzaldoxime over the dioxo-iron cation would, therefore, involve a concerted non-synchronous process. The activation barrier of the dehydration process is calculated to be 24.5, 11.5, 31.4 and 33.6 kcal/mol for $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$, $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$, $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$, and $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+\text{Z}^-$, respectively. For the nonredox mechanism, the initial structure is the nitrogen-end benzaldoxime adsorption complex. The nonredox process takes place via the four-membered ring structure, in which the electron density of oxime-oxygen is increased in order to promote the concerted polar elimination. The higher activation energy demand of this route is in the range of 54-58 kcal/mol over the $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$, $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$, $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ systems, while with the involvement of the water molecule as a co-reactant, the activation energy is slightly reduced. The barrier of the dehydration process is in the range of 40-45 kcal/mol, which is still higher than that of the dehydration process via the redox mechanism. A comparison of the energetic profiles suggest that the dehydration process would take place through the redox mechanism in which the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ is the most reactive form of mononuclear Fe-ZSM-5 zeolite. The α -oxygen has a function in migrating hydrogen of the benzaldoxime and the hydroxyl group of substrate then leads to bond with the metal center to produce the oxidized $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ and the benzonitrile product.

บทคัดย่อ

กระบวนการเคมีสีเขียว (Green chemistry) กลายเป็นงานวิจัยที่ได้รับความสนใจทั้งในด้านวิชาการและอุตสาหกรรม จึงเป็นที่มาของนวัตกรรมในการปรับแต่งตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในอุตสาหกรรมภายใต้การคำนึงถึงผลกระทบที่มีต่อสิ่งแวดล้อม ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการคายน้ำ (dehydration reaction) ของสาร benzaldoxime บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Fe-ZSM-5 ด้วยระเบียบวิธีการ ONIOM(M06:UFF) สืบรูปแบบที่แตกต่างกันของ iron-oxo ที่ทำหน้าที่เป็น active site ของ Fe-ZSM-5 อันได้แก่ ไอออนบวก monooxo iron $[\text{FeO}]^+$, ไอออนบวก dioxo iron $[\text{OFeO}]^+$, ไอออนบวก superoxo iron $[\text{FeO}_2]^+$ และ ไอออนบวก dihydroxo iron $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ซึ่งไอออนทั้ง 4 แบบนี้จะถูกนำมาศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากระบวนการคายน้ำ (dehydration process) ทั้งแบบผ่านกลไก redox และ nonredox สำหรับกลไกแบบ redox เริ่มต้นจากการดูดซับผ่านโครงสร้างแบบ Oxygen-ended benzaldoxime adsorption complex จากโครงสร้างนี้เอื้อต่อการส่งอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมคาร์บอนของหมู่ oxime ไปยังหมู่ลิแกนด์บนโลหะเหล็กและการโอนถ่ายหมู่ไฮดรอกซิลจากหมู่ oxime ไปยังโลหะเหล็ก เกิดเป็นสารประกอบไนไตรล์และ Fe-ZSM-5 ที่ถูกออกซิไดซ์ กระบวนการทั้งสองขั้นตอนนี้เกิดขึ้นพร้อมกันบนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-ZSM-5 ยกเว้นในระบบที่มี active site เป็น $[\text{OFeO}]^+$ ซึ่งจะเกิดกระบวนการถ่ายโอนอะตอมไฮโดรเจนก่อนแล้วจึงเกิดการถ่ายโอนหมู่ไฮดรอกซิลตามมาโดยในขั้นตอนที่สองนี้จะเกิดขึ้นได้โดยไม่มี activation energy จากการคำนวณค่า activation barrier ของกระบวนการคายน้ำบนระบบต่างๆนี้เท่ากับ 24.5, 11.5, 31.4 and 33.6 kcal/mol สำหรับระบบ $[\text{FeO}]^+Z^-$, $[\text{OFeO}]^+Z^-$, $[\text{FeO}_2]^+Z^-$ และ $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+Z^-$ ตามลำดับ ในขณะที่กระบวนการคายน้ำผ่านกลไกแบบ nonredox เกิดผ่านโครงสร้าง transition state เป็นวงสี่เหลี่ยมโดยการเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจนในหมู่ oxime เพื่อส่งเสริมกระบวนการคายน้ำผ่านกลไกแบบ concerted polar elimination ซึ่งจากกลไกนี้จะเกิดผ่านขั้นตอนที่ต้องใช้พลังงาน activation สูงอยู่ในช่วงระหว่าง 54-58 kcal/mol โดยเมื่อมีโมเลกุลน้ำเข้ามาเป็น co-reactant ช่วยในการส่งถ่ายอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมคาร์บอนไปยังอะตอมออกซิเจน ค่าพลังงาน activation ในขั้นตอนนี้ลดลงเหลืออยู่ในช่วง 40-45 kcal/mol แต่ถึงอย่างไรก็ตามค่าพลังงาน activation นี้ยังคงสูงกว่าการเกิดผ่านกลไกแบบ redox เพราะฉะนั้นจากแผนภาพพลังงานจึงสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการคายน้ำบน Fe-ZSM-5 เกิดผ่านกลไกแบบ redox โดยที่ $[\text{OFeO}]^+$ เป็น active center ที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบไนไตรล์จากสารประกอบ aldoxime

บทนำ

สารอะโรมาติกไนไตรล์เป็นสารเคมีที่สำคัญในอุตสาหกรรมต่างๆ นอกเหนือจากการนำไปใช้เป็นตัวทำละลาย สารอะโรมาติกไนไตรล์ยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตยา, สี, และสารเคมีทางการเกษตรต่างๆ ในกระบวนการผลิตสารไนไตรล์นั้นสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่ใช้ในปัจจุบันสารไนไตรล์ถูกสังเคราะห์ผ่านการทำปฏิกิริยาระหว่างเฮไลต์ของสารอินทรีย์กับสารประกอบโลหะไซยาไนด์ ถึงแม้วิธีการนี้จะสามารถผลิตสารไนไตรล์ได้ดีแต่การใช้สารประกอบไซยาไนด์ อาจก่อให้เกิดสารพิษที่เป็นอันตรายทั้งแก่สิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม นอกเหนือจากการใช้สารประกอบไซยาไนด์ในการสังเคราะห์สารประกอบไนไตรล์แล้ว สารไนไตรล์ยังสามารถสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาคายน้ำ (dehydration) ของสารประกอบ aldoxime แต่อย่างไรก็ตามสาร dehydrating ส่วนใหญ่มักมีความเป็นพิษและมีราคาสูงจึงทำให้ยังไม่เหมาะแก่การผลิตในระดับอุตสาหกรรม

จากปัญหาดังกล่าวจึงเป็นที่มาของการศึกษาในงานวิจัยต่างๆ เพื่อจะพัฒนาระบวนการผลิตที่ปลอดภัยและสามารถลดต้นทุนในกระบวนการผลิตได้ จึงได้มีการพัฒนาขั้นตอนการผลิตด้วยการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมาใช้ในปฏิกิริยาต่างๆ เพราะนอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งนี้จะเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมแล้วยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกซีโอไลต์เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง นอกจากจะมีโครงสร้างหลากหลายแล้วเรายังสามารถปรับแต่ง active site ให้มีความเหมาะสมกับปฏิกิริยาที่สนใจได้ active site ของซีโอไลต์ที่ฝังก้อยู่ในรูปของ Brønsted acid, Lewis acid, metal cluster ชนิดต่างๆ Fe-exchanged-zeolite เป็น active site ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) โดยให้อิออนของเหล็กไปแทนที่โปรตอน (H^+) ที่อยู่บนซีโอไลต์ Fe-exchanged-zeolite ได้ถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปฏิกิริยา hydrocarbon oxidation ที่เป็นที่สนใจในงานวิจัยต่างๆ มากมายทั้งในการเปลี่ยนเมเทนไปเป็นเมทานอลหรือการสังเคราะห์ฟินอลจากเบนซีน นอกจากนี้ Fe-exchanged-zeolite ยังถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา dehydrogenation ของสารประกอบอัลเคนเป็นสารประกอบอัลคีน

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้แสดงให้เห็นว่ามีเอนไซม์บางชนิดสามารถที่จะเร่งกระบวนการคายน้ำของสาร aldoxime ให้ไปเป็นสารไนไตรล์ได้ ตัวอย่างเช่นเอนไซม์ cytochrome P450 สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยานี้ได้ โดยที่บริเวณที่ทำหน้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของเอนไซม์ชนิดนี้มีโลหะเหล็ก (Fe cation) ทำหน้าที่เป็น active center จากการเลียนแบบกระบวนการที่เกิดขึ้นในระบบชีวภาพจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะนำเอา Fe-exchanged-zeolite มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคายน้ำของสารประกอบ aldoxime

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าโครงสร้างของ Fe cation มีได้หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับกระบวนการขั้นตอนการเตรียม ในสถานะที่มีประจุ Fe cation เจือจางมากๆ Fe cation ที่อยู่

บนซีโอไลต์จะอยู่ในรูป mononuclear แต่เมื่อความเข้มข้นของ Fe cation มากขึ้น ไอออนของ โลหะจะเกิดการจับรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้จะเป็นศึกษาการเร่งปฏิกิริยา คาย น้ำของสารประกอบ oxime บน mononuclear Fe species ที่อยู่บนซีโอไลต์ชนิด MFI จะเรียก ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่าซีโอไลต์ Fe-ZSM-5 โดยที่หมู่ลิแกนด์บนโลหะจะมีการศึกษาอยู่ 4 รูปแบบ คือ $[\text{FeO}]^+$, $[\text{OFeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ จากการศึกษาจะทำให้เข้าใจถึงบทบาทของหมู่ ลิแกนด์บนโลหะต่อการเร่งปฏิกิริยารวมทั้งถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเพื่อใช้เป็นความรู้ พื้นฐานในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป

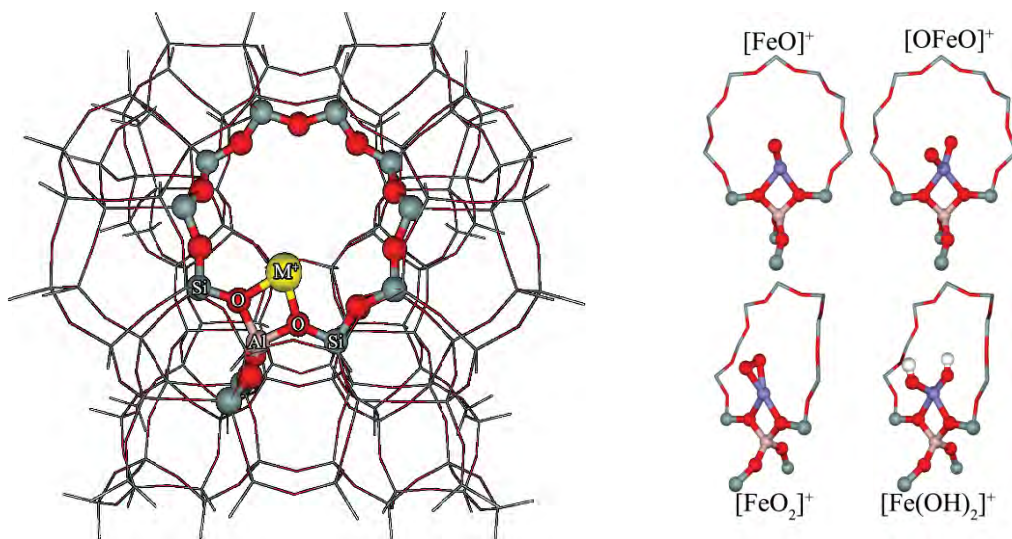
วิธีการทดลอง

ในการศึกษาเป็นการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา คาย น้ำของสารประกอบ oxime บน ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ชนิด Fe-ZSM-5 ด้วยระเบียบวิธีการคำนวณทางควอนตัม โครงสร้าง ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 มีโพรงอยู่สองชนิด คือ โพรงที่เป็นท่อตรง (straight channel) และ โพรงที่เป็นท่อแบบฟันเลื่อย (Sinusoidal channel) โดยที่แบบจำลองที่นำมาใช้เป็นตัวแทน ซีโอไลต์นี้จะครอบคลุมบริเวณจุดตัดระหว่างท่อทั้งสองชนิดนี้ซึ่งเป็นบริเวณที่จะหน้าเร่งการ เกิดปฏิกิริยาต่างๆ โดยที่แบบจำลองนี้จะประกอบไปด้วย 128 tetrahedral unit ของ $-\text{SiO}_4-$ เชื่อมต่อกันผ่านอะตอมออกซิเจน อะตอม Si^{4+} ในตำแหน่ง T12 ของซีโอไลต์ ZSM-5 จะถูก แทนที่ด้วยอะตอม Al ที่มีประจุเป็นบวก 3 ทำให้เกิดประจุลบขึ้นที่โครงสร้างของซีโอไลต์ซึ่งจะ ดุลประจุลบด้วยประจุบวกของ Fe cation ที่อยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนที่แตกต่างกัน 4 รูปแบบคือ $[\text{FeO}]^+$, $[\text{OFeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ซึ่งทั้ง 4 รูปแบบนี้จะนำไปใช้เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา คาย น้ำ เพื่อเปรียบเทียบผลของหมู่ลิแกนด์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดย ทำการศึกษาด้วยระเบียบวิธี ONIOM(M06/6-31G(d,p):UFF) โดยที่บริเวณหน้าต่างของท่อ แบบฟันเลื่อย (12T region) เป็นที่อยู่ของ active site จะคำนวณด้วยระเบียบวิธีการทาง ควอนตัมด้วยเทคนิค M06 ซึ่งถูกพัฒนามาโดย DG. Truhlar และคณะ ขณะที่อิทธิพลจากผนัง ของซีโอไลต์รอบๆจะถูกอธิบายด้วย Universal Force Field (UFF) ดังแสดงในรูปที่ 1

ผลการทดลองและบทวิจารณ์

โครงสร้างของไอออนเหล็กในรูปแบบต่าง ๆ ในซีโอไลต์ ZSM-5

ในกรณีของ $[\text{FeO}]^+$ พบว่าระยะพันธะระหว่างอะตอม Fe กับอะตอมออกซิเจนที่อยู่โดยรอบมีค่าเท่ากับ 1.64, 1.99 และ 2.07 Å ซึ่งระยะทางระหว่างไอออนเหล็กกับลิแกนด์ออกซิเจนจะมีระยะทางสอดคล้องกับระยะห่างระหว่างโลหะเหล็กกับออกซิเจนในระบบ heme ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.65 Å สำหรับในระบบ $[\text{OFeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ทั้งสามรูปแบบไอออนเหล็กจะมีหมู่ลิแกนด์ 2 หมู่ล้อมรอบซึ่งระยะห่างระหว่างไอออนของโลหะกับหมู่ลิแกนด์จะเท่ากับ 1.68, 1.92 และ 1.78 Å ตามลำดับ เมื่อทำการหาระยะเฉลี่ยระหว่างอะตอม Fe กับออกซิเจนอะตอมโดยรอบในทุกะบบมีค่าอยู่ระหว่าง 1.8-2.0 Å และพันธะระหว่างไอออนโลหะกับ aluminium เท่ากับ 2.8 Å ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิค EXAFS ซึ่งรายงานระยะพันธะระหว่างไอออนโลหะกับ aluminium เท่ากับ 2.9 Å และระยะพันธะระหว่างไอออนเหล็กกับออกซิเจนโดยรอบเท่ากับ 2.1 Å จากผลการคำนวณที่ได้แสดงให้เห็นถึงความน่าเชื่อถือของเทคนิคที่ได้ว่าสามารถจำลองลักษณะของไอออนเหล็กในซีโอไลต์ได้ถูกต้อง



รูปที่ 1 แสดงแบบจำลองโครงสร้างของ Fe-ZSM-5 ที่ใช้ในการศึกษาด้วยวิธีการทางควอนตัม ONIOM(M06/6-31G(d,p):UFF) โดยที่บริเวณที่แสดงด้วยแบบ ball and stick จะคำนวณด้วยระเบียบวิธีการ M06/6-31G(d,p) และบริเวณที่เหลือของโครงสร้างจะคำนวณด้วยระเบียบวิธี UFF

กลไกการเกิดปฏิกิริยาคายน้ำของสาร benzaldoxime บนไอออนเหล็กในรูปแบบต่าง ๆ ในซีโอไลต์ ZSM-5

กระบวนการแตกตัวของสาร benzaldoxime ไปเป็น benzonitrile และน้ำนั้นได้มีการเสนอกลไกการเกิดในสภาวะก๊าซ โดยเกิดผ่าน transition state แบบ concerted four-membered cyclic โดยอะตอมของไฮโดรเจนจะอยู่ในระนาบเดียวกับอะตอมออกซิเจนและคาร์บอนอะตอมในหมู่ oxime เพื่อให้เกิดการสร้างพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนและอะตอมไฮโดรเจนเกิดเป็นโมเลกุลน้ำหลุดออกมา ในส่วนกลไกการเกิดบน Fe-ZSM-5 นั้นเมื่อเทียบกับกลไกการเกิดปฏิกิริยา oxidative dehydrogenation ของอัลเคน พบว่า α -oxygen ของ Fe-ZSM-5 มีความสามารถในการดึงอะตอมไฮโดรเจนจากสารอัลเคนได้ ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้จึงได้ถูกนำเสนอว่าจะเกิดผ่านกระบวนการดึงอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมคาร์บอนบนหมู่ oxime ไปยัง α -oxygen พร้อมกันกับการแตกพันธะระหว่างอะตอมออกซิเจนกับอะตอมไนโตรเจนในหมู่ oxime เกิดเป็นสาร benzonitrile โดยที่หมู่ -OH ที่หลุดออกไปจะไปสร้างพันธะกับโลหะเหล็กแล้วจึงเกิดกลไกการ hydrogen transfer ระหว่างหมู่ลิแกนด์เกิดเป็นโมเลกุลของน้ำหลุดออกมา (กลไกแบบที่ 1) ซึ่งกลไกแบบนี้จะถูกเรียกว่าเป็นปฏิกิริยาคายน้ำแบบ redox นอกจากนี้กลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ยังสามารถเกิดได้อีกแบบคือผ่านกระบวนการแบบ non-redox ซึ่งเป็นกลไกที่เกิดขึ้นในระบบของ P450 cytochrome โดยที่โลหะเหล็กจะไปเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในบริเวณ $C=N-OH$ ให้สูงขึ้น ส่งผลให้ออกซิเจนของหมู่ -OH มีความเป็น nucleophile สูงขึ้น จนทำให้สามารถไปดึงอะตอมไฮโดรเจนเกาะอยู่กับอะตอมคาร์บอนได้ เกิดเป็นโมเลกุลน้ำหลุดออกมา (กลไกแบบที่ 2)

รูปแบบการดูดซับของ benzaldoxime บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-MFI

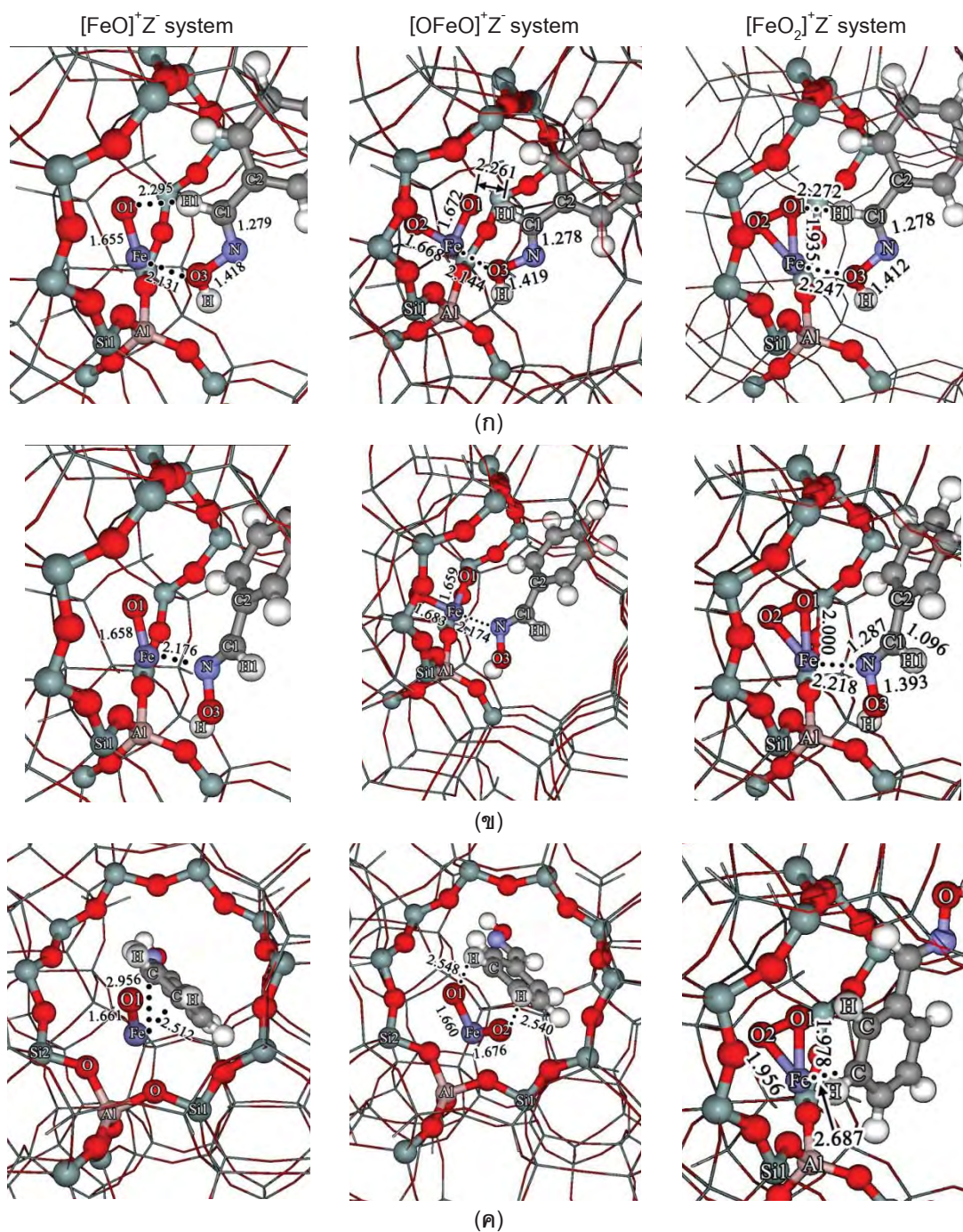
เมื่อพิจารณาจากออร์บิทัล HOMO (highest occupied molecular orbital) และ HOMO-1 และประจุของแต่ละอะตอมของสาร benzaldoxime ดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่าโมเลกุล benzaldoxime สามารถจะเกิดพันธะกับ active center ของ Fe-MFI ได้ 3 แบบคือ

- 1) ผ่านการสร้างพันธะด้วยอิเล็กตรอนบนอะตอมออกซิเจน (O-Donor complex)
- 2) ผ่านการสร้างพันธะด้วยอิเล็กตรอนบนอะตอมไนโตรเจน (N-Donor complex)
- 3) ผ่านการสร้างพันธะด้วยอิเล็กตรอนบนวงเบนซีน

จึงได้ทำการศึกษารูปแบบการดูดซับทั้งสามแบบนี้บนตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-MFI ที่อยู่ในรูปของเหล็กออกไซด์ต่างๆ พบว่า ยกเว้น Fe-MFI ที่อยู่ในรูปของ the $[Fe(OH)_2]^+$ active center จะพบรูปแบบการดูดซับแบบที่ 1 เพียงแบบเดียว ในขณะที่ระบบอื่นๆรูปแบบการดูด

ORTEP diagram of the crystal structure of the title compound, showing the molecular structure with thermal ellipsoids at the 50% probability level. The structure features a central metal atom coordinated by ligands, with bond lengths and angles labeled.

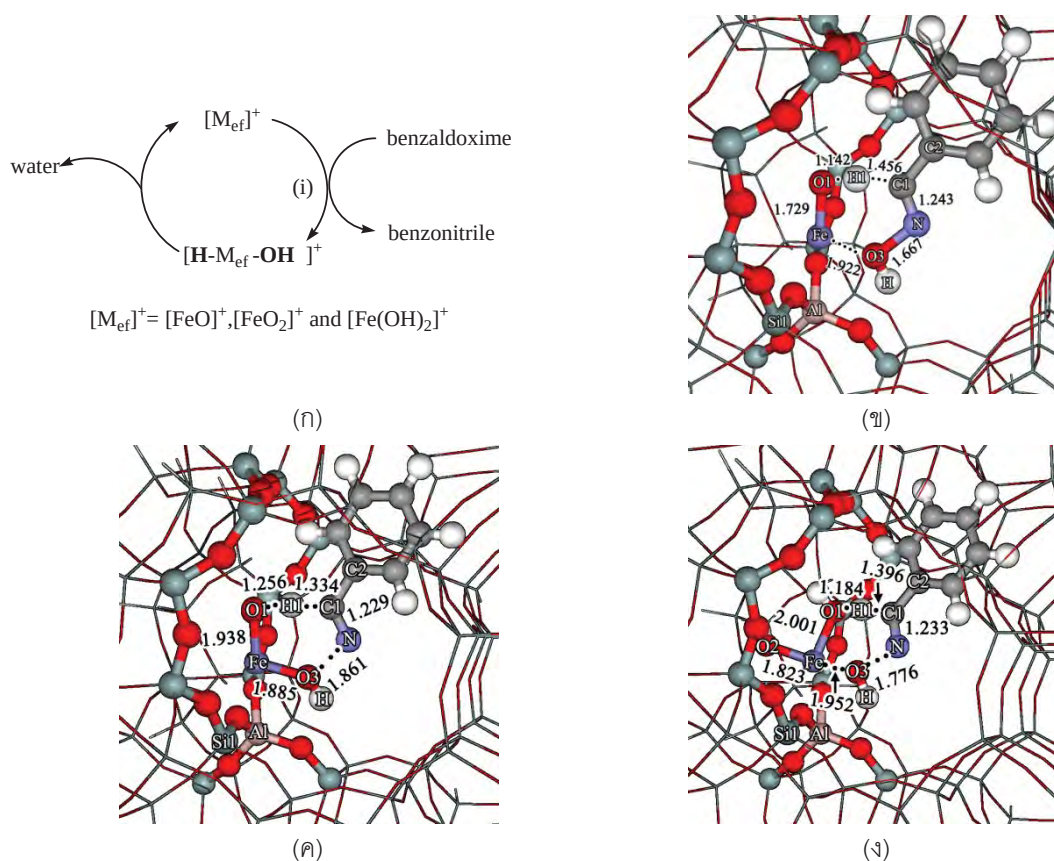
-5-



รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างการดูดซับของสาร benzaldoxime บนโลหะเหล็กไอออนแบบต่างๆ (ก) O-bound complex, (ข) N-bound complex และ (ค) π -complex via the phenyl ring

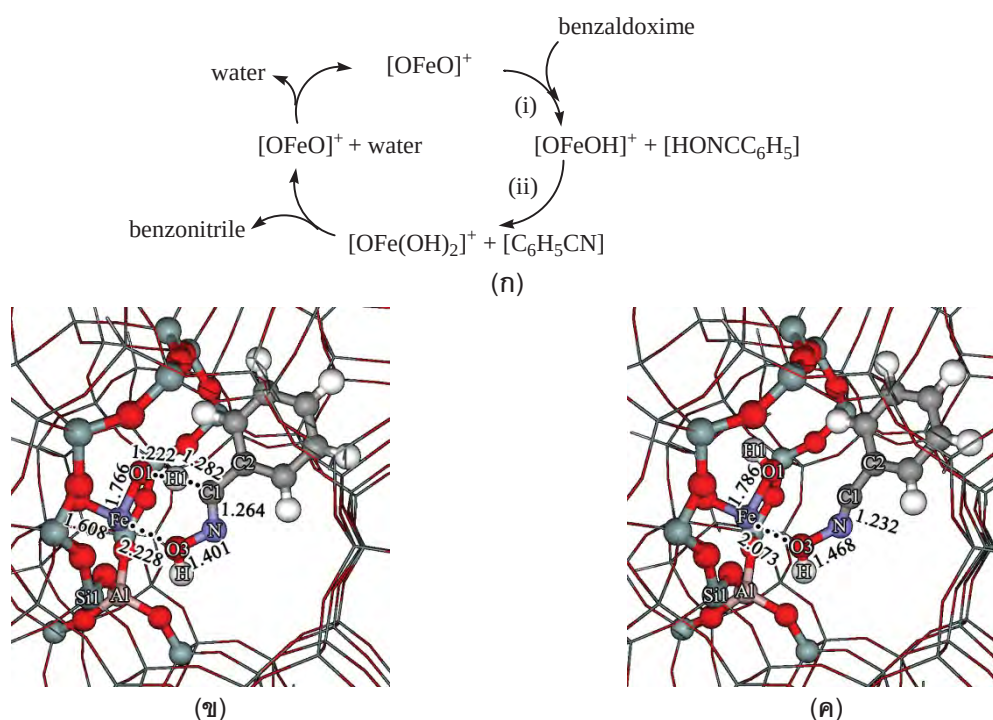
ขบวนการคายน้ำของสาร benzaldoxime ผ่านกลไกแบบ Redox

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จากการดูดซับแบบ O-Donor complex การเกิดปฏิกิริยาคายน้ำจะเกิดโดยการดึงไฮโดรเจนอะตอมจากคาร์บอน C1 ไปยังหมู่ลิแกนด์บนโลหะและหลังจากนี้เกิดการแตกพันธะระหว่างอะตอมไนโตรเจนกับอะตอมออกซิเจนของ benzaldoxime (N-O3 bond) ส่งผลให้ -OH ที่หลุดมาไปสร้างพันธะใหม่กับอะตอมเหล็ก ในระบบ $[\text{FeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ กระบวนการย่อยทั้งสองจะเกิดขึ้นพร้อมกัน จึงอาจกล่าวได้ว่ากลไกที่เกิดขึ้นเป็นแบบ concerted synchronous mechanism ซึ่งโครงสร้าง transition state (TS) พันธะ C1-H1 และ พันธะ N-O3 จะมีระยะพันธะยืดขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างของ O-Donor complex ในระหว่าง 0.2-0.4 Å และมีค่า imaginary frequency เท่ากับ 847.6i, 1556.2i, 1003.3i cm^{-1} เพื่อยืนยันผลการคำนวณโครงสร้าง TS ค่าพลังงาน activation สำหรับกระบวนการคายน้ำบน 3 ระบบนี้มีค่าเท่ากับ 24.5, 31.4, 33.6 kcal/mol



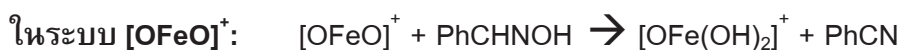
รูปที่ 5 แสดงโครงสร้าง Transition state ของกระบวนการคายน้ำบน extraframework metal cation $[\text{M}_{\text{ef}}]^+$: (ข) $[\text{FeO}]^+Z^-$, (ค) $[\text{FeO}_2]^+Z^-$ และ (ง) $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+Z^-$

ในขณะที่กระบวนการทั้งสองนี้เกิดขึ้นพร้อมกันบนระบบ $[\text{FeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ แต่ในระบบ $[\text{OFeO}]^+$ กระบวนการคายน้ำจะเกิดขึ้นแตกต่างออกไป โดยเกิดการดึงไฮโดรเจนอะตอมก่อน (hydrogen abstraction process) ผ่านโครงสร้าง TS1 เกิดเป็น benzaldoxime radical cation intermediate แล้วจึงเกิดกระบวนการ dehydroxylation ผ่านโครงสร้าง TS2 ไปยังโลหะเหล็ก สำหรับโครงสร้าง TS1 เกี่ยวข้องกับกระบวนการ hydrogen abstraction นั้น พันธะ C1-H1 ในโครงสร้าง TS1 จะมีระยะพันธะยาวเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับระยะระหว่างอะตอม O1 กับ อะตอม H1 ที่หดสั้นลง ในขั้นตอนนี้มีค่าพลังงาน activation เท่ากับ 11.5 kcal/mol สาร intermediate ที่เกิดขึ้นดูดซับอยู่บนโลหะเหล็กด้วยพันธะ dative ด้วยระยะพันธะเท่ากับ 2.28 Å โดยที่พันธะ N-O3 มีระยะยาวขึ้นเป็น 1.43 Å และ มุม C2-C1-N กว้างมากขึ้นเป็น 138.2° ซึ่งสาร intermediate มีวงตัวของสาร intermediate เอื้อต่อการแตกหมู่ hydroxyl ไปยังโลหะเหล็กนำไปสู่การสังเคราะห์สาร benzonitrile โครงสร้างของ TS2 เกี่ยวข้องกับขั้นตอนการแตกหมู่ hydroxyl ระยะพันธะ O3-N จะยาวขึ้นเป็น 1.47 Å และระยะพันธะ Fe-O3 จะเข้าใกล้กันมากขึ้นเป็น 2.07 Å จากผลการคำนวณพบว่าในกระบวนการ dehydroxylation นี้จะเป็นขั้นตอนที่เกิดได้โดยไม่มี activation energy จากผลที่ได้สามารถสรุปได้ว่ากลไกการคายน้ำบน $[\text{OFeO}]^+$ ผ่านกลไกแบบ concerted non-synchronous

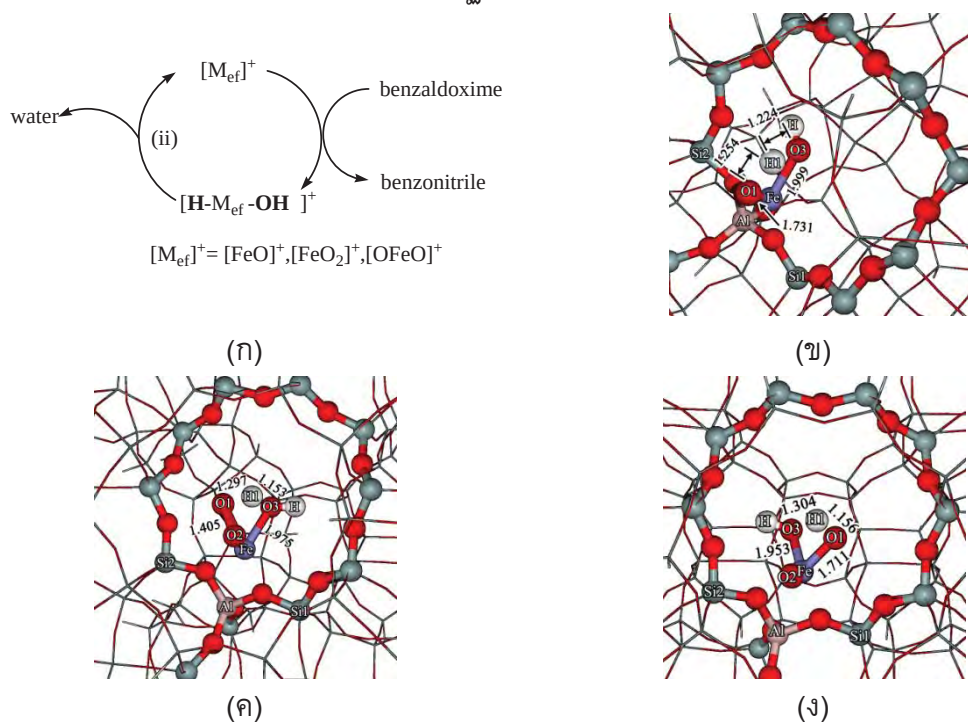


รูปที่ 6 แสดงโครงสร้าง Transition state ของกระบวนการคายน้ำบน $[\text{OFeO}]^+ \text{Z}^-$ (ข) the H-abstraction transition state complex (ขั้นตอน (i)), (ค) OH-abstraction transition state complex (ขั้นตอน (ii))

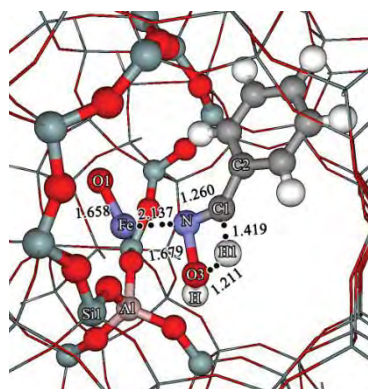
นอกเหนือจากระบบ $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ที่เมื่อถูกใช้ในการเร่งปฏิกิริยาคายน้ำของสาร benzaldoxime โครงสร้างของ active site จะถูกออกซิไดซ์ ดังนั้นภายหลังจากนี้จะเป็น ขบวนการฟื้นฟูโครงสร้าง active site ให้กลับสู่สภาพปกติเพื่อที่จะสามารถนำไปใช้ในการเร่ง ปฏิกิริยาได้ต่อไปโดยโครงสร้างของ active site ที่ถูกออกซิไดซ์เป็นไปตามสมการเคมี ดังต่อไปนี้



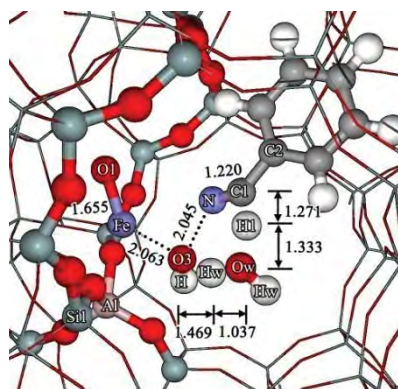
กระบวนการฟื้นฟูเกิดโดยผ่านขบวนการ inter-ligand hydrogen transfer จากหมู่ไฮดรอกซิล ไปยังหมู่ไฮดรอกซิลอีกหมู่เพื่อสร้างโมเลกุลน้ำให้หลุดออกมาโดยกลไกนี้เกิดผ่านโครงสร้าง $\text{TS}_{\text{regeneration}}$ ดังแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งจากผลการคำนวณโครงสร้าง TS ที่ได้แสดงให้เห็นถึงระยะ พันธะที่ยึดออกของอะตอมโลหะกับอะตอมออกซิเจนที่จะหลุดออกมาเป็นโมเลกุลน้ำ (พันธะ Fe-O3) กระบวนการนี้มีค่า activation energy เท่ากับ 41.4, 17.7 และ 23.3 kcal/mol สำหรับ ระบบ $[\text{FeO}]^+$, $[\text{OFeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$ ภายหลังจากการหลุดออกไปของโมเลกุลน้ำโครงสร้าง active site ก็จะกลับมาพร้อมสำหรับการเร่งปฏิกิริยาในรอบถัดไป



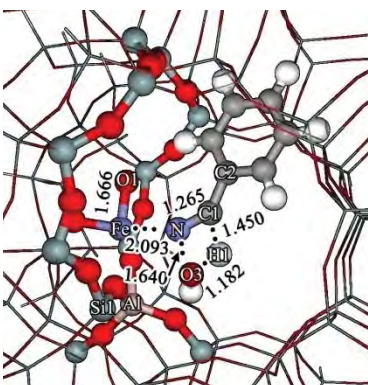
รูปที่ 7 แสดงโครงสร้าง Transition state ของกระบวนการฟื้นฟู active site บนระบบต่างๆ (ข) $[\text{FeO}]^+ \text{Z}^-$ catalyst, (ค) $[\text{FeO}_2]^+ \text{Z}^-$ catalyst และ (ง) $[\text{OFeO}]^+ \text{Z}^-$ catalyst



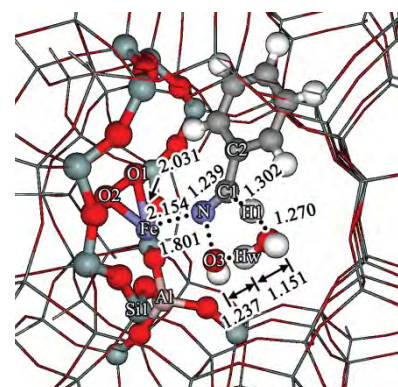
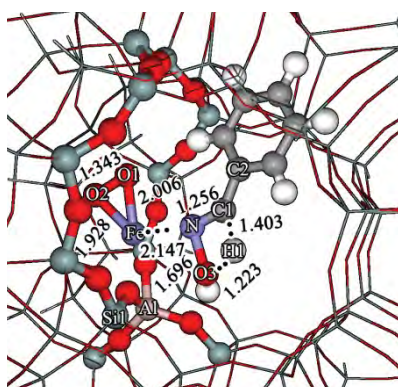
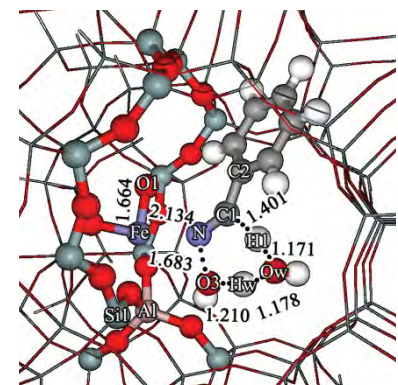
(ก)



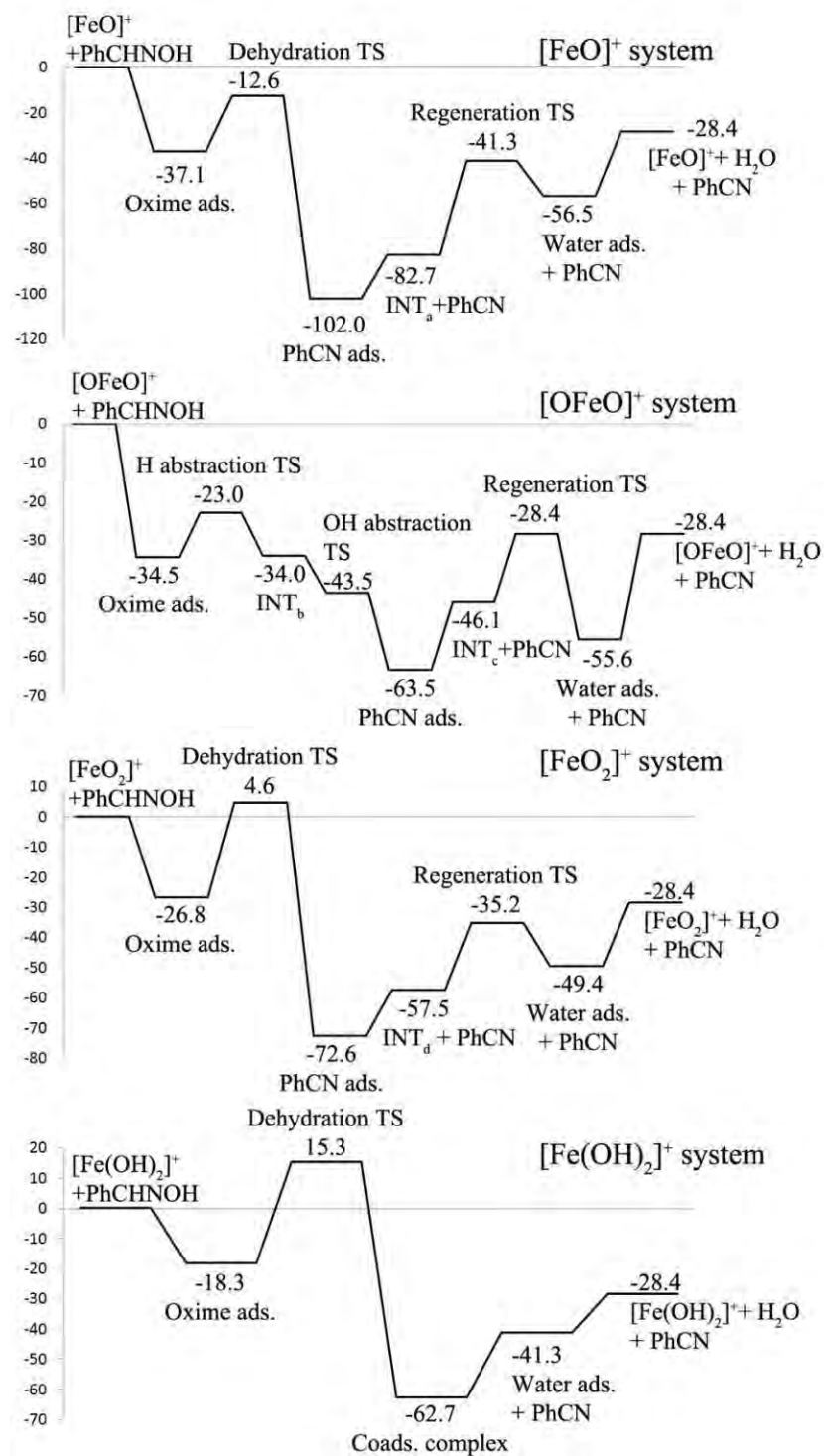
(ข)



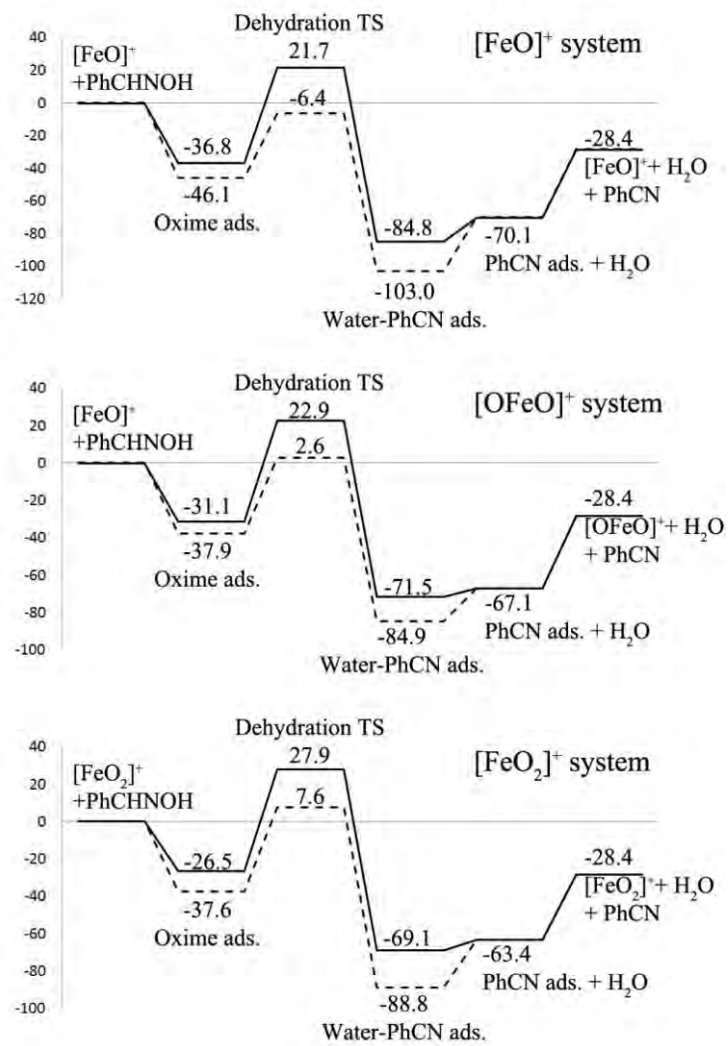
(ค)



รูปที่ 8 แสดงโครงสร้าง Transition state ของกระบวนการคายน้ำแบบ Non-redox (รูปทางซ้ายมือ) และ Non-redox โดยมีโมเลกุลน้ำเข้ามาช่วยในการเกิดปฏิกิริยา (รูปทางขวามือ) บนตัวเร่งในระบบต่างๆ ดังนี้ (ก) $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$ catalyst, (ข) $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ catalyst (ค) $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ catalyst โดยที่ตัวอักษร “w” บนอะตอมแสดงอะตอมที่เป็นของโมเลกุลน้ำที่เพิ่มเข้ามาเป็น co-reactant



รูปที่ 9 แสดงแผนภาพพลังงานของกระบวนการคายน้ำผ่านกลไกแบบ redox บนระบบต่างๆ



รูปที่ 10 แสดงแผนภาพพลังงานของกระบวนการคายน้ำผ่านกลไกแบบ non-redox บนระบบต่าง ๆ

ขบวนการคายน้ำของสาร benzaldoxime ผ่านกลไกแบบ Non-redox

อีกหนึ่งกลไกการเร่งปฏิกิริยาคายน้ำของ benzaldoxime ผ่านการดูดซับแบบ N-Donor complex โดยเป็นกลไกที่เกิดขึ้นในระบบชีวภาพ โดยเป็นการเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบริเวณ $-C=N-OH$ เพื่อให้ออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลมีความเป็น nucleophile สูงขึ้นจนสามารถไปดึงเอาอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมคาร์บอนที่อยู่ติดกันเกิดเป็นโมเลกุลน้ำหลุดออกมา จากโครงสร้าง N-Donor complex เมื่อทำการวิเคราะห์การกระจายของอิเล็กตรอนพบว่า มีการกระจายของอิเล็กตรอนบริเวณดังกล่าวมากขึ้นเมื่อเทียบกับ benzaldoxime ที่อยู่ในรูปโมเลกุลอิสระ ในขั้นตอนการเกิดกระบวนการคายน้ำแบบ Non-redox จะเกิดผ่านโครงสร้าง Transition state ดังแสดงในรูปที่ 8 โดยจากภาพแสดงให้เห็นถึงการเคลื่อนย้ายของอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมคาร์บอนไปยังอะตอมออกซิเจนโดยมีระยะพันธะ C1-H และ O3-H โดยเฉลี่ยเท่ากับ 1.4 และ 1.2 Å และเกิดการเปลี่ยนแปลงระยะระหว่างอะตอมคาร์บอนและอะตอมไนโตรเจนหดสั้นลง ในกระบวนการนี้มีค่า activation energy เท่ากับ 58.5, 54.0, 54.4 kcal/mol สำหรับระบบ $[FeO]^+$, $[OFeO]^+$, $[FeO_2]^+$ มีค่าต่ำกว่าระบบที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อยในกลไกที่ได้มีการเสนอไว้สำหรับระบบชีวภาพ การเกิด H-transfer นั้นไม่ได้เกิดจากการส่งต่ออะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมคาร์บอนไปยังอะตอมออกซิเจนโดยตรงแต่เป็นการเคลื่อนย้ายผ่านตัวกลางที่ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยส่งผ่าน ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาผลของตัวกลางต่อการเกิดปฏิกิริยาคายน้ำแบบ Non-redox โดยเลือกโมเลกุลน้ำในการทำหน้าที่ตัวรับ-ส่งโปรตอนจากอะตอมคาร์บอนและอะตอมออกซิเจน จากผลการทดลองพบว่าเมื่อมีโมเลกุลน้ำเข้ามาช่วยในกระบวนการนี้ดังแสดงในรูปที่ 8 ค่า activation energy มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนโดยลดลงเหลือ 39.7, 40.5, 45.2 kcal/mol สำหรับระบบ $[FeO]^+$, $[OFeO]^+$, $[FeO_2]^+$

เมื่อเปรียบเทียบค่า activation energy จากทั้งสองกลไกที่ได้นำเสนอไปแล้วนั้นจะเห็นว่ากลไกการคายน้ำของสาร benzaldoxime นี้จะเกิดผ่านกลไกแบบ redox โดยที่ตัวเร่งที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานี้ได้ดีจะต้องอยู่ในรูปของ dioxo complex $[(OFeO)^+Z^-]$ จากงานวิจัยชิ้นนี้แสดงให้เห็นถึงการนำไปใช้ประโยชน์ของ Fe-ZSM-5 ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคายน้ำ (Dehydration reaction) และช่วยให้ความเข้าใจถึงผลของไอออนต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้จะได้มีการศึกษาเพื่อเติมถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับสารอื่น อาทิเช่นการเปลี่ยนสารแอลกอฮอล์ไปเป็นสารไฮโดรคาร์บอนผ่านปฏิกิริยาคายน้ำ

เอกสารอ้างอิง

- (1) Marthala, V. R. R.; Jiang, Y.; Huang, J.; Wang, W.; Glaeser, R.; Hunger, M. J. *Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14812.
- (2) Rane, N.; Kersbulck, M.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, 110, 279.
- (3) Fernandez, A.-B.; Marinas, A.; Blasco, T.; Fornes, V.; Corma, A. J. *Catal.* 2006, 243, 270.
- (4) Vieira Ferreira, L. F.; Costa, A. I.; Ferreira Machado, I.; Da Silva, J. P. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 119, 82.
- (5) Dubkov, K. A.; Sobolev, V. I.; Panov, G. I. *Kinet. Catal.* 1998, 39, 72.
- (6) Boronat, M.; Concepcion, P.; Corma, A.; Renz, M.; Valencia, S. J. *Catal.* 2005, 234, 111.
- (7) Mihaylov, M.; Gates, B. C.; Fierro-Gonzalez, J. C.; Hadjiivanov, K.; Knoezinger, H. J. *Phys. Chem. C* 2007, 111, 2548.
- (8) Corma, A.; Martinez, A.; Martinez-Soria, V. J. *Catal.* 1997, 169, 480.
- (9) Panov, G. I.; Uriarte, A. K.; Rodkin, M. A.; Sobolev, V. I. *Catal. Today* 1998, 41, 365.
- (10) Piryutko, L. V.; Kharitonov, A. S.; Bukhtiyarov, V. I.; Panov, G. I. *Kinet. Catal.* 1997, 38, 88.
- (11) Held, A.; Kowalska, J.; Tuchorska, A.; Nowinska, K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007, 170B, 1267.
- (12) Waku, T.; Biscardi, J. A.; Iglesia, E. J. *Catal.* 2004, 222, 481.
- (13) Nesterenko, N. S.; Ponomoreva, O. A.; Yuschenko, V. V.; Ivanova, I. I.; Testa, F.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Appl. Catal.* 2003, 254, 261.
- (14) Held, A.; Kowalska, J.; Nowinska, K. *Appl. Catal., B* 2006, 64, 201.
- (15) Zhang, Q. H.; Guo, Q.; Wang, X. X.; Shishido, T.; Wang, Y. *Journal of Catalysis* 2006, 239, 105.
- (16) Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F. *Applied Catalysis, B: Environmental* 2004, 47, 177.
- (17) Grossale, A.; Nova, I.; Tronconi, E. *Journal of Catalysis* 2009, 265, 141.
- (18) Shen, Q.; Li, L.; He, C.; Tian, H.; Hao, Z.; Xu, Z. P. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009, 91, 262.

- (19) Li, J. H.; Zhu, R. H.; Cheng, Y. S.; Lambert, C. K.; Yang, R. T. *Environ Sci Technol* 2010, 44, 1799.
- (20) Hart-Davis, J.; Battioni, P.; Boucher, J.-L.; Mansuy, D. J. *Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12524.
- (21) Boucher, J.-L.; Delaforge, M.; Mansuy, D. *Biochemistry* 1994, 33, 7811.
- (22) Konishi, K.; Ohta, T.; Oinuma, K.-I.; Hashimoto, Y.; Kitagawa, T.; Kobayashi, M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006, 103, 564.
- (23) Sklenak, S.; Andrikopoulos, P. C.; Boekfa, B.; Jansang, B.; Novakova, J.; Benco, L.; Bucko, T.; Hafner, J.; Dedecek, J.; Sobalik, Z. *Journal of Catalysis* 2010, 272, 262.
- (24) Pantu, P.; Boekfa, B.; Sunpetch, B.; Limtrakul, J. *Chemical Engineering Communications* 2008, 195, 1477.
- (25) Pantu, P.; Pabchanda, S.; Limtrakul, J. *ChemPhysChem* 2004, 5, 1901.
- (26) Choi, S. H.; Wood, B. R.; Ryder, J. A.; Bell, A. T. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, 11843.
- (27) Heyden, A.; Peters, B.; Bell, A. T.; Keil, F. J. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1857.
- (28) Guesmi, H.; Berthomieu, D.; Kiwi-Minsker, L. *Catalysis Communications* 2010, 11, 1026.
- (29) Yang, G.; Guan, J.; Zhou, L. J.; Han, X. W.; Bao, X. H. *Catalysis Surveys from Asia* 2010, 14, 85.
- (30) Yang, G.; Zhou, L. J.; Liu, X. C.; Han, X. W.; Bao, X. H. *Catalysis Communications* 2007, 8, 1981.
- (31) Hansen, N.; Heyden, A.; Bell, A. T.; Keil, F. J. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 2092.
- (32) Pabchanda, S.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005, 239, 103.
- (33) Choi, S. H.; Wood, B. R.; Bell, A. T.; Janicke, M. T.; Ott, K. C. *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 8970.
- (34) Shiota, Y.; Suzuki, K.; Yoshizawa, K. *Organometallics* 2006, 25, 3118.
- (35) Perez-Ramirez, J.; Kumar, M. S.; Bruckner, A. *Journal of Catalysis* 2004, 223, 13.

- (36) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 6860.
- (37) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts* 2008, 120, 215.
- (38) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *The Journal of Chemical Physics* 1987, 86, 866.
- (39) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 10024.
- (40) Limtrakul, J.; Nanok, T.; Jungsuttiwong, S.; Khongpracha, P.; Truong, T. N. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 349, 161.
- (41) Treesukol, P.; Limtrakul, J.; Truong, T. N. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, 105, 2421.
- (42) Jungsuttiwong, S.; Limtrakul, J.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 13342.
- (43) Stefanovich, E. V.; Truong, T. N. *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 3018.
- (44) Sirijaraensre, J.; Limtrakul, J. *Chemphyschem* 2006, 7, 2424.
- (45) Sirijaraensre, J.; Truong, T. N.; Limtrakul, J. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 12099.
- (46) Vollmer, J. M.; Stefanovich, E. V.; Truong, T. N. *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 9415.
- (47) Sirijaraensre, J.; Limtrakul, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009, 11, 578.
- (48) Maihom, T.; Namuangruk, S.; Nanok, T.; Limtrakul, J. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 12914.
- (49) Boekfa, B.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *Journal of Molecular Structure* 2008, 889, 81.
- (50) Jansang, B.; Nanok, T.; Limtrakul, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007, 264, 33.
- (51) Lomratsiri, J.; Probst, M.; Limtrakul, J. *Journal of Molecular Graphics & Modelling* 2006, 25, 219.
- (52) Injan, N.; Pannorad, N.; Probst, M.; Limtrakul, J. *International Journal of Quantum Chemistry* 2005, 105, 898.
- (53) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; J. A. Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.;

Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004, Gaussian 03.

- (54) Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; 3.1 ed.; University of Minnesota: Minneapolis, 2006.
- (55) Mora, J. R.; Cordova, T.; Chuchani, G. International Journal of Quantum Chemistry 2008, 108, 1735.
- (56) Fang, H. J.; Zheng, A. M.; Li, S. H.; Xu, J.; Chen, L.; Deng, F. Journal of Physical Chemistry C 2010, 114, 10254.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกอ. และ สกว.

Comparison of various species of mononuclear Fe-ZSM-5 catalyst for dehydration of benzaldoxime: An ONIOM study (อยู่ระหว่างการดำเนินการส่งตีพิมพ์ไปยัง Journal of Physical Chemistry C) ตามเอกสารแนบในภาคผนวก

ภาคผนวก

Manuscript สำหรับการเผยแพร่

Comparison of various species of mononuclear Fe-ZSM-5 catalyst for dehydration of benzaldoxime: An ONIOM study

Abstract

With considerable academic and industrial attention focused on green chemical processes, environmentally friendly nanomaterials such as zeolites have been systemically modified and tuned to meet such requirements in various industrial chemical reactions. The dehydration of benzaldoxime over Fe-ZSM-5 zeolite has thus been systematically investigated by means of the ONIOM(M06:UFF) scheme. Four different forms of iron-oxo are used for the active center of Fe-ZSM-5: a) monooxo iron cation $[\text{FeO}]^+$, b) dioxo iron cation $[\text{OFeO}]^+$, c) superoxo iron cation $[\text{FeO}_2]^+$, and d) dihydroxo iron cation $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$. Both the redox and nonredox mechanisms for the dehydration process were investigated. For the redox mechanism, this route begins with the oxygen-end benzaldoxime adsorption complex. From this adsorption mode, its orientation facilitates the transfer of a hydrogen atom from the oxime-carbon to a ligand bound on the iron metal acting as a hydrogen acceptor and the transfer of the hydroxyl group to oxidize the iron metal center, yielding the formation of the nitrile product and the oxidized Fe-ZSM-5 zeolite. In a single reaction step, these two processes occur simultaneously over these iron-oxo species with the exception of the dioxo-iron cation. In the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ system, the hydrogen-abstraction step occurs initially and then the hydroxyl-abstraction step takes place sequentially. As the latter is a barrierless step, the dehydration of benzaldoxime over the dioxo-iron cation would, therefore, involve a concerted non-synchronous process. The activation barrier of the dehydration process is calculated to be 24.5, 11.5, 31.4 and 33.6 kcal/mol for $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$, $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$, $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$, and $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+\text{Z}^-$, respectively. For the nonredox mechanism, the initial structure is the nitrogen-end benzaldoxime adsorption complex. The nonredox process takes place via the four-membered ring structure, in which the electron density of oxime-oxygen is increased in order to promote the concerted polar elimination. The higher activation energy demand of this route is in the

range of 54-58 kcal/mol over the $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$, $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$, $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ systems, while with the involvement of the water molecule as a co-reactant, the activation energy is slightly reduced. The barrier of the dehydration process is in the range of 40-45 kcal/mol, which is still higher than that of the dehydration process via the redox mechanism. A comparison of the energetic profiles suggest that the dehydration process would take place through the redox mechanism in which the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ is the most reactive form of mononuclear Fe-ZSM-5 zeolite. The α -oxygen has a function in migrating hydrogen of the benzaldoxime and the hydroxyl group of substrate then leads to bond with the metal center to produce the oxidized $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ and the benzonitrile product.

Introduction

Aromatic nitriles are one of the most important chemical substances in industry. It is widely utilized in chemical reactions not only as a solvent but also as a chemical intermediate for pharmaceutical syntheses, coloring agents and agrochemicals. There are many ways to synthesize the nitriles. Mostly, they have been prepared for the reaction of alkyl or aryl halides with alkali or other metal cyanides. Although this procedure is convenient from the chemical standpoint, the use of cyanides as reagents may cause the problem of toxins in reagents and waste water. Alternately, nitriles can be prepared from the dehydration of aldooximes by using strong dehydrating agents. However, some of these are either highly toxic or hazardous. Hence, these methods are unsuitable for industrial applications.

With ever increasing attention being paid to industrial processes and their effect on the environment, industry is striving to develop and promote processes that are compatible with the development of a friendly green, clean environment. It is this concern together with the reaction in biological reactions that lead us to research chemical processes and reactions that will give industry the means to meet such requirements. In order to achieve the goal of energy optimization, chemical utilization and waste minimization, zeolites are interesting candidates as catalysts for this reaction. As environmentally benign materials, zeolites have been extensively exploited in various industrial chemical reactions. Nowadays, the nature of the active site of zeolites is investigated intensively through Brønsted acid¹⁻⁵, and Lewis acid sites^{3,6-7} and metal cluster species⁸⁻⁹. One of the most successful ion-exchanged zeolites is iron-exchanged zeolite because the iron sites are highly active to not only the reduction processes but also the oxidation processes. After the decomposition of nitrous oxide over these sites (α -sites), an active oxygen (α -oxygen) is formed that exhibits very high reactivity¹⁰. The catalytic activity of this site is able to convert methane and benzene to methanol and phenol at room temperature^{6,11}. Furthermore, the Fe-zeolites are found to be a

potential catalyst in many reactions such as dehydrogenating hydrocarbons¹²⁻¹⁵, epoxidation of alkene¹⁶, and NO_x-SCR¹⁷⁻²⁰.

The inspiration of this study originated in part from the reaction in biological systems.²¹⁻²³ It was found that enzymes are able to promote the intramolecular dehydration of aldoxime to the corresponding nitriles. Interestingly, the active sites of these enzymes consist of the iron species which play a vital role in this reaction. To mimic the catalytic function in the enzymatic reactions, the Fe-ZSM-5 was chosen as a catalyst for this reaction. To the best of our knowledge, there have not been any theoretical and experimental studies on the dehydration of oxime over the Fe-zeolites. So, this work would be fundamentally important in providing more insight into the mechanism of the dehydration process catalyzed by iron-exchanged zeolites.

The active site of Fe-MFI has been intensively studied in previous works. Different types of active iron species have been proposed, for instance mononuclear species²⁴⁻³², binuclear oxo ions³⁰⁻³⁶, and hydroxylated iron species^{28-30,37}. The form of active species depends mainly on the preparation procedures. It is, therefore, of interest to compare the activity of these active species in catalyzing the dehydration of oxime. The benzaldoxime was chosen as a model in producing the corresponding nitrile. The aim of this work is to investigate the energetic profile of the dehydration reaction over different forms of a mononuclear iron active center, namely: monooxo-, dioxo-, superoxo- and dihydroxy- iron species. This finding can provide more understanding on the role of the catalytically active sites of Fe-zeolite on the dehydration process. The interaction of the Fe-MFI zeolite and the oxime molecule has been investigated by using the embedded ONIOM approach.

Methodology

To investigate the adsorbed structure of benzaldoxime over the different forms of Fe-MFI zeolite, the ONIOM model was used. The silicon atom at the T12 site was substituted with an aluminum, atom leading to a negative charge in the zeolite framework. This is neutralized by different monomeric iron-oxo species; $[\text{OFeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$ or $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$. These, locating between two of the four bridging oxygens that surround the Al atom, exhibit the active center of the Fe-MFI zeolite^{26-29,37-40}. The MFI zeolite is represented with the 128T model. The zeolytic environment surrounding the active site of MFI zeolite is taken into account in this model. The 128T model is calculated by means of the ONIOM2 approach by treating the active region (12T), which is located at the intersection of the main and sinusoidal channel and is accessible to the adsorbates, with the high accuracy method. Truhlar *et al.* introduced the Minnesota density functional, M06 series⁴¹⁻⁴². It was found that the hybrid M06 functional is able to efficiently describe the non-interaction terms inside the pore of zeolite with the advantage of decreasing computational demand. Therefore, to describe the interactions at the active center of zeolite precisely with the benefit of the computational cost, the 12T active center was treated with the M06 functional with the 6-31G(d,p) basis set for all atoms except Fe transition metal. For the element Fe, its core and valence electrons were described by Stuttgart RSC 1997 ECP basis set⁴³. The contribution of influences from the rest of the model was approximated by a less expensive method (UFF)⁴⁴. The UFF is found to provide a good description of the short range van der Waals interactions. During the geometrical optimization, only the first shell of the -SiO- units around the Al^{3+} atom in the QM region (5T) and the adsorbates were allowed to relax while the rest of the atoms was maintained at the crystallographic coordinates. The total spin of the systems was kept fixed at the sextet state throughout the calculations. In order to obtain more accurate adsorption energies and take into consideration the long-range effects from the remaining infinite lattice

of zeolite (excluding the 128T ONIOM model), single point calculations were carried out at the embedded ONIOM2(M06/6-311++G(3df,2p):M06//6-31G(d,p)) + Madelung potential field at the ONIOM2(M06/6-31G(d,p):UFF) optimized structures. The Madelung potential field is represented by the set of finite point charges generated by the SCREEP method⁴⁵⁻⁵¹. The combination of the ONIOM scheme and the SCREEP is called embedded ONIOM which is a sufficiently accurate and practical model for studying reaction mechanisms on zeolite systems⁵²⁻⁶¹. The full description of the SCREEP method is available in the literatures^{48,51}. Verification that the optimized transition state connects the intended reactant and product was made by normal mode analysis. The atomic charges from the Mulliken population analysis were carried out by single point calculations with the full quantum calculation, M06/6-31G(d,p) level of theory. All the calculations were performed with the modified GAUSSIAN 03⁶², employing the MN-GFM module⁶³.

Results and Discussion

The local structure of the Fe sites in Fe-ZSM-5

The catalytic site of Fe-ZSM-5 zeolite is modeled with an isolated Fe cation associated with one or two α -oxygen atoms or two hydroxyl groups. These three structures are generally acknowledged as the active center of isolated-iron in Fe-ZSM-5 zeolite. The optimized structures of these systems are illustrated in Figure 1. For the $[\text{FeO}]^+$ cation, the iron center is trigonally coordinated with the two atoms of bridging-oxygen and an α -oxygen with the Fe-O bond distances of 1.64, 1.99 and 2.07 Å. The distance between the α -oxygen and the iron center is virtually identical to the distance between a single oxygen atom bound to the “heme iron”, which is observed to be 1.65 Å, while the distance between the Fe and Al atoms is evaluated to be 2.82 Å. For the 4-coordinated iron-oxo systems, each iron center of $[\text{OFeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$ and $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ cations is coordinated with the two bridging-oxygen atoms of the zeolite framework and the two non-framework oxygen atoms. The Fe-O bond distances of the $[\text{OFeO}]^+$ site are found to be asymmetric with the lengths of 1.65 and 1.68 Å, for the Fe-O1 and Fe-O2 bonds, respectively. Unlike the $[\text{OFeO}]^+$ cation, the O1 and O2 atoms in the $[\text{FeO}_2]^+$ cation forms a covalent bond with each other with the optimized distance of 1.35 Å. And the lengths between Fe and extra-framework oxygen atoms are observed equally on both sides (1.92 Å). Based on the previous results³³, the O-O bond length on the metal site characterizes a superoxide species. The energy difference between the $[\text{OFeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$ species is about 17 kcal/mol in which the diatomic form is lower in energy.

For the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ cation system, the Fe-O intramolecular lengths (Fe-O1 and FeO2 bonds) are nearly symmetric with the values of 1.78 and 1.79 Å. The Fe-O bond distances clearly exhibit a single bond character similar to that found in the “heme iron” in the eyzyme cytochrome P450cam. The average Fe-O bond distance of all species is in the range of 1.8-2.0 Å and the Fe-Al bond distance is approximately equal to 2.8 Å. These observations are in

good agreement with the results obtained by EXAFS measurements^{28,38} which reported the intramolecular distances for the Fe-O and Fe-Al bonds of ~2.1 and ~2.9 Å, respectively. Accordingly, these results prove the validity of our models. In the case of $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ cation system, the O1 are pointing towards the free space in the intersection cavity. According to the molecular size of cyclohexanone oxime, the O1 are potentially more accessible to the entering adsorbate and the reaction might take place at these sites.

The dehydration of benzaldoxime over iron-exchanged MFI zeolite

The elimination of benzaldoxime in the gas phase was proposed to proceed via a concerted four-membered cyclic transition state to produce benzonitrile and water molecules. It was found that the α -oxygen of Fe-MFI zeolite is capable of promoting the oxidative dehydrogenation reaction of alkane. This reaction takes place via C-H bond cleavage by the reactive iron-oxo species. So the dehydrating process over the iron active center involving the C-H bond activation is proposed to proceed in a single step to produce the corresponding nitrile and water molecule. The elimination transition state structure occurs via the six-membered cyclic transition state by directly breaking the hydroxyl group and hydrogen at the alpha-carbon to the iron metal and a coordinated-oxide species, simultaneously. This mechanism is called the redox route and the details of this are explained below. Another mechanism of dehydration is proceeded via non-redox reaction in which an electron-rich iron complex catalyst activates the bound aldoxime by enhancing the electron density in the C=N-OH moiety. Increasing a partial negative charge on the C=N carbon would favor the departure of the OH group of aldoxime, leading to the formation of nitrile. This dehydrating process occurs in the electron-rich iron complex as the iron(II)porphyrins or cytochromes P450 as a catalyst.

Adsorption mode of benzaldoxime over the Fe-MFI zeolite

As expected from the nature of its HOMO and HOMO-1 orbitals and charge value of each atom (see Supplementary Figure 1), the benzaldoxime molecule prefers to coordinate with the metal site through: a) the O donor atom, b) the N donor atom and c) the benzyl ring of molecule. From the first adsorption mode, the benzaldoxime is possibly bound to the iron-oxo via two bonds which are the interaction between the oxime hydrogen (H1) with the α -oxygen and the dative coordination between the oxime oxygen (O3) and Fe cation. The second mode is the interaction of metal site and the oxime nitrogen to form the Fe-N complex which is an initial coordination complex in the dehydration reaction in biological systems. The last adsorption mode is a kind of the π -complex leading to the hydroxylation reaction as the benzene-to-phenol-like process. Except for the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ active center, all of these bonding modes are observed. The direct interaction via either the N donor atom or the benzyl ring with the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ active center cannot be observed. This might be attributed to the steric effects of the hydroxyl groups over the Fe center. The optimized adsorption complexes between all iron-oxo centers over the MFI zeolite and the benzaldoxime molecule in all possible bonding modes are shown in Figures 2-3. The interaction via the O donor atom (O3) of benzaldoxime is -37.1, -34.5, -26.8 and -18.3 kcal/mol for $[\text{FeO}]^+$, $[\text{OFeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$ and $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, respectively, which are slightly more favorable than the attachment of the N donor atom of $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ moiety by about 1-3 kcal/mol. The last mode is the interaction between the benzyl ring and iron active centers. The computed adsorption energies of this mode are -26.7, -18.9, -28.1 kcal/mol for the $[\text{FeO}]^+$, $[\text{OFeO}]^+$ and $[\text{FeO}_2]^+$ species, respectively. These results are the initial stage of the reaction as the iron-oxo species approaches the benzaldoxime molecule to promote the dehydration process and would proceed via either the O donor atom or the N donor atom to form the dative coordination complex. The association with the benzaldoxime with the iron-oxo species is in accordance

with the frontier-molecular mechanism and the charge-controlled mechanism. For the O-bound complex, the bond distance of the N-O bond is lengthened by about 0.03 Å, and consequently, the O3-H bond of the oxime molecule is longer at 0.98 Å. The C1=N bond distance is the same at 1.28 Å. The Mulliken population analysis shows the electron transfer occurring from the oxime molecule to the Fe-ZSM-5 catalysts by 0.17-0.26 charge unit. On the other hand, the O3-H bond and the C=N bond of benzaldoxime of the Fe-N dative-bonding complexes differ slightly from the isolated molecule. And the N-O3 bond is slightly lengthened by 0.01 Å. The dehydration process of these adsorption modes is considered to undergo two different mechanisms. The dehydration process via the redox mechanism is applicable when the oxime coordinates the metal active center with the O donor atom. While the iron forms a dative bond with the nitrogen atom of oxime, the direct decomposition of benzaldoxime can occur in a non-redox manner. In this section, we compare the energetic of these mechanisms over the different forms of mononuclear iron-oxo ZSM-5 zeolite with respect to the activation of the dehydration process.

Redox mechanism

As discussed in the previous section, the O-bound adsorption complex is the first step of this path. At the transition state structure, the reaction was considered to proceed through a concerted cyclic mechanism associating it with the hydrogen abstraction from the oxime-carbon (C1) to the ligands of the iron metal center, at the same time as the dehydroxylation process from the oxime to the metal site takes place. The transition state structures are shown in the Figure 4-5 and the all reaction intermediates regarding this pathway are depicted in the Supplementary Figure 2-3. Over the $[\text{FeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$ and $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ active sites, the transition state of the dehydration process (cf. Figures 4) is responsible for the C1-H1 and N-O3 bond dissociations of oxime to produce benzonitrile as the product. The C1-H1 and N-O3 bond distances are elongated significantly by 0.2-0.4 Å. At the same time, the O1-H1 and Fe-

O3 bonds are formed. These TS structures are confirmed by frequency calculation resulting in one imaginary frequency at 847.6i, 1556.2i and 1003.3i cm^{-1} for the $[\text{FeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$ and $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ active sites, respectively, these results are acceptable for the cleavage of these bonds in a transition state structure. The activation energy of this step is 24.5, 31.4 and 33.6 kcal/mol, respectively.

While the process over these three active sites proceeds via a concerted synchronous mechanism, the concerted synchronous transition state structure of the dehydration over the $[\text{OFeO}]^+$ active center was not found. But the direct H abstraction from the oxime to an α -oxygen was observed with a transition state of a linear O-H-C array (TS1) (cf. Figures 5(b)). It connects the benzaldoxime complex and the benzaldoxime radical cations as an intermediate. The TS1 structure has also been verified by the normal mode analysis yielding only one imaginary frequency mode of 2135.0i cm^{-1} . This mode is a direct result of a C1-H1 bond cleavage and O1-H1 bond formation, which is consistent with the lengthening of the C1-H1 bond length and the shortening of the O1-H1 bond length. The activation energy of this step is 11.5 kcal/mol. The intermediate is adsorbed on the active site by forming a dative bond with the Fe cation. The distance $\text{Fe} \cdots \text{O3}$ is 2.28 Å. The N-O3 bond is longer at 1.43 Å and the C2-C1=N angle is broader at 138.2°. The formation of this intermediate is energetically very favorable. In this structure the PhCNOH radical intermediate (cf. Supplementary Figures 3(a)) is 2.28 Å from the iron active center. This orientation is a facile transfer of the oxime-hydroxyl of the intermediate to the iron center through the TS2 transition state (cf. Figures 5(c)), which is responsible for the cleavage of the N-O3 bond and the formation of Fe-O3 bond, leading to the formation of benzonitrile product. The optimized Fe-O3 bond distance decreases to 2.07 Å and the O3-N bond of oxime is elongated to 1.47 Å, leading to the cleavage of the PhCNOH radical intermediate to the PhCN product (cf. Supplementary Figures 3(b)). This step proceeds spontaneously without an energy barrier via

the TS2. The above observations seem to provide evidence for a concerted non-synchronous mechanism of the dehydration process of benzaldoxime over the dioxo-iron species.

Besides the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ system, the form of the active center in the iron-oxo systems is not in the initial active form of an iron center after the dehydration process of benzaldoxime. Hereafter, the production of benzonitrile, the dehydration of Fe-ZSM-5 is predicted to be an essential step for recovery of the active iron centers. The $[\text{FeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$ and $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ active sites are regenerated via the intramolecular dehydration of the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{OFe}(\text{OH})_2]^+$ and $[(\text{HOO})\text{Fe}(\text{OH})]^+$ species, respectively. The regeneration of these active sites can occur directly via the direct proton transfer between the groups bonded to the iron atom to form a water molecule. At the regeneration transition state structures (cf. Figure 6), the transferring proton is at the mid-way point between the O1 and O3 atoms, which happens simultaneously with the shortening of the Fe-O1 bond and the elongation of the Fe-O3 bond for releasing a water molecule. The lengthened Fe-O3 bond which belongs to the proton-receiving oxygen and the iron center is in the range of 1.95-1.99 Å. The Fe-O1 bond belonging to the proton-donating oxygen and the iron center is about 1.73-2.16 Å. The imaginary frequency associated with the transition state mode is 1317i, 1454i and 760i cm^{-1} and the energy barrier for this step is predicted to be 41.4, 17.7 and 22.3 kcal/mol for the catalytic cycle on the $[\text{FeO}]^+$, $[\text{OFeO}]^+$ and $[\text{FeO}_2]^+$ active sites, respectively. At the end of this step, the adsorption of water by these active species is obtained. The water molecule, which is generated by the dehydration process, is desorbed endothermically by 28.1, 27.2 and 21.0 kcal/mol, respectively. After release of the water molecule, the initial active species of Fe-ZSM-5 are recovered.

Nonredox mechanism

Another possible mechanism of aldoxime dehydration, which is analogous to the possible path for this reaction in the biological system, proceeds through increasing the

electron density in the -C=N-OH moiety. For the N-bound complex, the C1=N and N-O3 bonds are elongated and the C1-C2 bond is shortened. Accumulation of the partial negative charges on the N-O oxygen atom would favor to promote the concerted polar elimination. The oxygen atom increases its electron density showing a slightly more negative partial charge by a 0.01 charge unit and the C1-H1 hydrogen becomes more positive by a 0.04 charge unit. The transition state structure of dehydration process over these iron-oxo species is entirely similar (cf. Supplementary Figures 5 (left)). The process takes place via the four-membered ring structure as found in the decomposition mechanism in the gas phase system, in which the migrating proton (H1) is located at the midway point between the oxime-oxygen and the oxime-carbon atoms (the distances of the C1-H1 and O3-H1 bonds are about 1.4 and 1.2 Å, respectively.). It is nearly in the same plane as the oxime-oxygen and the oxime-carbon atoms with the H-C-N-O dihedral angle of about 3°. Concurrently, the C1=N bonds becomes less polarized and shorten. The imaginary frequency for the this transition state structure is 1838.6i, 1698.7i and 1887.8i cm⁻¹ for the [FeO]⁺, [OFeO]⁺ and [FeO₂]⁺ species, respectively. All of these vibrations are associated with the hydrogen transfer from the oxime-carbon to the oxygen atom to form a water molecule. The process proceeds through a nonradical manner as considered from the spin density of the benzaldoxime during the elimination over the catalysts. Computed activation energy is 58.5, 54.0 and 54.4 kcal/mol relative to each N-bound complex over the [FeO]⁺, [OFeO]⁺ and [FeO₂]⁺ species, respectively. These are slightly lower than that of unimolecular dehydration in the gas phase system (approximately 60 kcal/mol)⁶⁴. In the biological system, the proposed mechanism does not take place via the unimolecular elimination mechanism as found in the gas phase system. The co-catalyst should be greatly assisted in the departure of both the -OH group and the carbon-hydrogen atom to produce the corresponding nitrile as the product of reaction. In order to facilitate the reaction, a polar solvent might be responsible for shuttling the proton

transfer from the oxime-carbon to oxime-oxygen atom. Water is used as the direct participating solvent. Not only as a solvent in aqueous media, it is also a product of the reaction and it is possible to be present in this system. Therefore, water would facilitate the dehydration process by abstracting a proton from oxime-carbon, simultaneously providing another proton to the oxime-oxygen to generate a dehydration-made water molecule. The six-membered transition state structure is expected to be involved in this acid-based cyclic process.

Nonredox mechanism assisting with a water molecule

Initially, the co-adsorption of the benzaldoxime and a water molecule is formed in which the water interacts with the benzaldoxime molecule via a hydrogen bond between the $O_w-H \cdots O_3$. The distance between the oxime oxygen (O_3) and the water oxygen (O_w) is about 2.9 Å. The incoming of the water increases the adsorption energy of the complex with respect to that of the N-bond complex by 6.79 kcal/mol and causes the change of the Fe-N bond and N- O_3 bond distances. In all systems, the N- O_3 bond is activated with the elongation of this bond distance by 0.01 Å. The oxygen atom increases its electron density showing a slightly more negative partial charge of a 0.03 charge unit and the C1-H1 hydrogen becomes less positive by a 0.01 charge unit. The corresponding reaction coordinate should be carried out by proton transfer from the added water molecule to the oxime-oxygen atom and the N- O_3 bond breaks to leave a water product. The remainder of the added water molecule concurrently abstracts a proton from the C1-H1 hydrogen to generate another water molecule and the corresponding nitrile product. The six-membered transition state involves a double proton transfer from the water oxygen (O_w) to the oxime oxygen (O_3) and from the oxime carbon (C1) to the water oxygen (O_w) to give the products of reaction; water and benzonitrile. In the transition state of dehydration (cf. Supplementary Figures 5 (right)), the additional water molecule plays a role in facilitating the transfer of a proton from the oxime-

carbon to the oxygen atom as a shuttling center by providing a proton to the hydroxyl group of benzaldoxime and concurrently receiving a proton from the oxime-carbon to produce the water and benzonitrile molecules which are the product of dehydration process. A concerted double proton transfer is found in this stage. So, the added water molecule behaves bi-functionally in this transition state as a proton acceptor and a proton donor. The transferring protons are located approximately at the midpoint between the terminal points regarding the breaking of the Ow-Hw bond of the added water and the C1-H1 bond of oxime. The activation energy for the dehydration process co-catalyzed by a water molecule is decreased to 39.7, 40.5 and 45.2 kcal/mol for the $[\text{FeO}]^+$, $[\text{OFeO}]^+$ and $[\text{FeO}_2]^+$ species, respectively.

A comparison of the results of the redox mechanism and nonredox with and without a water molecule mechanism (cf. Figures 7-8) reveals that the dehydration process of benzaldoxime molecules would be carried out via the α -oxygen of the iron active center as a catalytic center. It is found that the $[\text{OFeO}]^+$ species are the most catalytic form in the dehydration reaction. The enhancement of reactivity of the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ is due mainly to the ionic-like-transition state mechanism in the TS1 step. It was found that at the transition of H-abstraction step, the total charge of substrate becomes more ionic than that of the adsorption complex (from a 0.2 to a 0.4 charge unit), while the charge of the substrate at the dehydration transition state over the other three iron active centers is approximately equal to that of the adsorption complex (in the range of a 0.2 charge unit). Therefore, the transition state over the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ presents more ionic character. In this case, the framework would play a more important role in the stabilization of this ionic species than the adsorption complex, leading to the decrease of the activation energy of this step. This behavior is in accordance with the findings by Fang *et al.*⁶⁵. The dehydration mechanism consists of: (1) the H-abstraction from the oxime C-H bond, leading to the formation of a radical ion pair intermediate, and (2) OH-elimination by the oxime OH group transfer to the iron active center, yielding a nitrile

product. Once the PhCNOH radical has been generated, it collapses to give the final product via the second step of reaction without an energy barrier. The rate-determining step of the reaction over the $[\text{OFeO}]^+$ species is the first step with the activation energy of 11.5 kcal/mol.

MRG5280223

Conclusions

Extensive investigation of the aldoxime dehydration reaction over the mono-nuclear Fe-ZSM-5 zeolite has been performed by using the ONIOM(M06:UFF) level approaches. Four different forms of mononuclear Fe-ZSM-5: a) monooxo iron cation $[\text{FeO}]^+$, b) dioxo iron cation $[\text{OFeO}]^+$, c) superoxo cation $[\text{FeO}_2]^+$, and d) dihydroxo iron cation $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, are investigated on this reaction. Two dehydration mechanisms, redox and nonredox mechanism are considered. For the redox mechanism, the reaction initiates with the O-ended benzaldoxime adsorption complex interacting with the Fe cation center. This form leads to the formation of the oxidized form of the Fe centers and the benzonitrile product in which the oxygen atom of the ligand bound on the Fe cation acts as the hydrogen acceptor and the metal site acts as the hydroxyl acceptor. Excepting the reaction over the $[\text{OFeO}]^+$ center, two processes of elimination takes place simultaneously with the activation energy of 24.5, 31.4 kcal/mol for the $[\text{FeO}]^+$, $[\text{FeO}_2]^+$, and $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, respectively. For the $[\text{OFeO}]^+$, the H-abstraction occurs first leading to the formation of PhCNOH radical intermediate with a lower activation energy of 11.5 kcal/mol. The second process changing the intermediate to the nitrile product is a straightforward step without an energy barrier. These obtained results substantiate the strong catalytic activity of the α -oxygen in the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ zeolite. For the nonredox mechanism, the N-ended benzaldoxime adsorption complex is the initial structure of this route. The higher negative charge on the oxime-oxygen leads to the intramolecular dehydration process. The water co-reactant is also investigated in this route as assisting the transfer of the hydrogen to the oxygen atom of aldoxime to form the nitrile and water products. It was found that the high-energy barrier demand of this route over the oxo-iron systems is observed and is about 55 and 40 kcal/mol for the reaction with and without an additional water molecule. These calculations suggest that the reaction would proceed via a concerted asynchronous mechanism over the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ zeolite, in which the C(oxime)-H bond breaking in the first step is the rate determining step reaction.

Figure Captions

Figure 1 a) Presentation of the 128T ONIOM2 model of Fe-ZSM-5 zeolite, in which atoms presented with the bonds-and-sticks style are treated with high-level region and ones presented with line style are treated with low-level region in ONIOM2(M06:UFF) scheme, and b) different forms of mononuclear iron action center are investigated in this reaction: monooxo iron cation $[\text{FeO}]^+$, dioxo iron cation $[\text{OFeO}]^+$, superoxo cation $[\text{FeO}_2]^+$, and dihydroxo iron cation $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$.

Figure 2 Optimized geometrical parameters of adsorption complexes of benzaldoxime over the different types of mononuclear iron action center: (a) O-bound complex, (b) N-bound complex and (c) π -complex via the phenyl ring.

Figure 3 Optimized geometrical parameters of the O-bound complex of benzaldoxime over the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ \text{Z}^-$ catalyst.

Figure 4 Optimized geometrical parameters of the redox dehydration transition state complex (step (i)) on the catalytic cycle depicted in (a)) catalyzed by over the extraframework metal cation $[\text{M}_{\text{ef}}]^+$: (b) the $[\text{FeO}]^+ \text{Z}^-$ catalyst, (c) the $[\text{FeO}_2]^+ \text{Z}^-$ catalyst and (d) the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ \text{Z}^-$ catalyst, respectively.

Figure 5 Optimized geometrical parameters of the transition states complexes corresponding to (a) the catalytic cycle for benzaldoxime dehydration over the $[\text{OFeO}]^+ \text{Z}^-$ catalyst: (b) the H-abstraction transition state complex (step (i)), (b) OH-abstraction transition state complex (step (ii)), respectively.

Figure 6 Optimized geometrical parameters of the active site regeneration transition state complex (step (ii)) on the catalytic cycle depicted in (a)) over the extraframework metal cation $[\text{M}_{\text{ef}}]^+$; (b) the $[\text{FeO}]^+ \text{Z}^-$ catalyst, (c) the $[\text{FeO}_2]^+ \text{Z}^-$ catalyst and (d) the $[\text{OFeO}]^+ \text{Z}^-$ catalyst, respectively.

Figure 7 The energetic profiles along the pathway of the redox dehydration mechanism of the benzaldoxime molecule on various forms of Fe-ZSM-5 catalyst at the embedded ONIOM2 scheme (M06:M06//M06:UFF) level of theory. The energetic changes for complexes are in kcal/mol. The “PhCHNOH” and “PhCN” in profiles stand for the benzaldoxime and benzonitrile molecules, respectively.

Figure 8 The energetic profile for the nonredox dehydration mechanism (solid line) and for the nonredox dehydration mechanism with assisting water co-reactant (dash line) of the benzaldoxime molecule on various forms of Fe-ZSM-5 catalyst at the embedded ONIOM2 scheme (M06:M06//M06:UFF) level of theory. The energetic changes for complexes are in kcal/mol. The “PhCHNOH” and “PhCN” in profiles stand for the benzaldoxime and benzonitrile molecules, respectively.

References

- (1) Rane, N.; Kersbulck, M.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 279.
- (2) Fernandez, A.-B.; Marinas, A.; Blasco, T.; Fornes, V.; Corma, A. *J. Catal.* **2006**, *243*, 270.
- (3) Vieira Ferreira, L. F.; Costa, A. I.; Ferreira Machado, I.; Da Silva, J. P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 82.
- (4) Hunger, M.; Marthala, V. R. R.; Frey, J. *Catal. Lett.* **2010**, *135*, 91.
- (5) Wang, W.; Marthala, V. R. R.; Jiang, Y. J.; Huang, J.; Glaser, R.; Hunger, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14812.
- (6) Dubkov, K. A.; Sobolev, V. I.; Panov, G. I. *Kinet. Catal.* **1998**, *39*, 72.
- (7) Boronat, M.; Concepcion, P.; Corma, A.; Renz, M.; Valencia, S. *J. Catal.* **2005**, *234*, 111.
- (8) Mihaylov, M.; Gates, B. C.; Fierro-Gonzalez, J. C.; Hadjiivanov, K.; Knoezinger, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2548.
- (9) Corma, A.; Martinez, A.; Martinez-Soria, V. *J. Catal.* **1997**, *169*, 480.
- (10) Panov, G. I.; Uriarte, A. K.; Rodkin, M. A.; Sobolev, V. I. *Catal. Today* **1998**, *41*, 365.
- (11) Piriyutko, L. V.; Kharitonov, A. S.; Bukhtiyarov, V. I.; Panov, G. I. *Kinet. Catal.* **1997**, *38*, 88.
- (12) Held, A.; Kowalska, J.; Tuchorska, A.; Nowinska, K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170B*, 1267.
- (13) Waku, T.; Biscardi, J. A.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2004**, *222*, 481.
- (14) Nesterenko, N. S.; Ponomoreva, O. A.; Yuschenko, V. V.; Ivanova, I. I.; Testa, F.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Appl. Catal.* **2003**, *254*, 261.
- (15) Held, A.; Kowalska, J.; Nowinska, K. *Appl. Catal., B* **2006**, *64*, 201.
- (16) Zhang, Q. H.; Guo, Q.; Wang, X. X.; Shishido, T.; Wang, Y. *J. Catal.* **2006**, *239*, 105.
- (17) Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F. *Appl. Catal., B* **2004**, *47*, 177.
- (18) Grossale, A.; Nova, I.; Tronconi, E. *Journal of Catalysis* **2009**, *265*, 141.
- (19) Shen, Q.; Li, L.; He, C.; Tian, H.; Hao, Z.; Xu, Z. P. *Appl. Catal., B* **2009**, *91*, 262.
- (20) Li, J. H.; Zhu, R. H.; Cheng, Y. S.; Lambert, C. K.; Yang, R. T. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1799.

- (21) Hart-Davis, J.; Battioni, P.; Boucher, J.-L.; Mansuy, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12524.
- (22) Boucher, J.-L.; Delaforge, M.; Mansuy, D. *Biochemistry* **1994**, *33*, 7811.
- (23) Konishi, K.; Ohta, T.; Oinuma, K.-I.; Hashimoto, Y.; Kitagawa, T.; Kobayashi, M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 564.
- (24) Sklenak, S.; Andrikopoulos, P. C.; Boekfa, B.; Jansang, B.; Novakova, J.; Benco, L.; Bucko, T.; Hafner, J.; Dedecek, J.; Sobalik, Z. *J. Catal.* **2010**, *272*, 262.
- (25) Fellah, M. F. *J. Catal.* **2011**, *282*, 191.
- (26) Pantu, P.; Pabchanda, S.; Limtrakul, J. *Chemphyschem* **2004**, *5*, 1901.
- (27) Pantu, P.; Boekfa, B.; Sunpetch, B.; Limtrakul, J. *Chem. Eng. Commun.* **2008**, *195*, 1477.
- (28) Choi, S. H.; Wood, B. R.; Ryder, J. A.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11843.
- (29) Heyden, A.; Peters, B.; Bell, A. T.; Keil, F. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1857.
- (30) Fellah, M. F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1940.
- (31) Yang, G.; Guan, J.; Zhou, L. J.; Han, X. W.; Bao, X. H. *Catalysis Surveys from Asia* **2010**, *14*, 85.
- (32) Guesmi, H.; Berthomieu, D.; Kiwi-Minsker, L. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 1026.
- (33) Yang, G.; Zhou, L. J.; Liu, X. C.; Han, X. W.; Bao, X. H. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1981.
- (34) Hansen, N.; Heyden, A.; Bell, A. T.; Keil, F. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2092.
- (35) Fellah, M. F.; Pidko, E. A.; van Santen, R. A.; Onal, I. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9668.
- (36) Onal, I.; Kurnaz, E.; Fellah, M. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *138*, 68.
- (37) Pabchanda, S.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *239*, 103.
- (38) Choi, S. H.; Wood, B. R.; Bell, A. T.; Janicke, M. T.; Ott, K. C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8970.
- (39) Perez-Ramirez, J.; Kumar, M. S.; Bruckner, A. *Journal of Catalysis* **2004**, *223*, 13.

- (40) Yoshizawa, K.; Shiota, Y.; Suzuki, K. *Organometallics* **2006**, 25, 3118.
- (41) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6860.
- (42) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- (43) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866.
- (44) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024.
- (45) Truong, T. N.; Treesukol, P.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2421.
- (46) Limtrakul, J.; Nanok, T.; Jungsuttiwong, S.; Khongpracha, P.; Truong, T. N. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 349, 161.
- (47) Jungsuttiwong, S.; Limtrakul, J.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13342.
- (48) Stefanovich, E. V.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3018.
- (49) Sirijaraensre, J.; Limtrakul, J. *Chemphyschem* **2006**, 7, 2424.
- (50) Sirijaraensre, J.; Truong, T. N.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12099.
- (51) Vollmer, J. M.; Stefanovich, E. V.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9415.
- (52) Limtrakul, J.; Jansang, B.; Nanok, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 264, 33.
- (53) Sirijaraensre, J.; Limtrakul, J. *PCCP* **2009**, 11, 578.
- (54) Maihom, T.; Namuangruk, S.; Nanok, T.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12914.
- (55) Boekfa, B.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *J. Mol. Struct.* **2008**, 889, 81.
- (56) Jansang, B.; Nanok, T.; Limtrakul, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 264, 33.
- (57) Lomratsiri, J.; Probst, M.; Limtrakul, J. *J. Mol. Graph. Model.* **2006**, 25, 219.
- (58) Injan, N.; Pannorad, N.; Probst, M.; Limtrakul, J. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 105, 898.
- (59) Limtrakul, J.; Maihom, T.; Boekfa, B.; Sirijaraensre, J.; Nanok, T.; Probst, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6654.
- (60) Jungsuttiwong, S.; Lomratsiri, J.; Limtrakul, J. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, 111, 2275.
- (61) Limtrakul, J.; Boekfa, B.; Choomwattana, S.; Khongpracha, P. *Langmuir* **2009**, 25, 12990.
- (62) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; J. A. Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J.

M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004, Gaussian 03.

(63) Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; 3.1 ed.; University of Minnesota: Minneapolis, 2006.

(64) Mora, J. R.; Cordova, T.; Chuchani, G. *Int. J. Quantum Chem* **2008**, *108*, 1735.

(65) Fang, H. J.; Zheng, A. M.; Li, S. H.; Xu, J.; Chen, L.; Deng, F. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10254.

Acknowledgements

This work was supported in part by grants from the National Science and Technology Development Agency (2009 NSTDA Chair Professor funded by the Crown Property Bureau under the management of the National Science and Technology Development Agency (to JL.), the Thailand Research Fund (TRF) (to JS. and JL.) and the Commission on Higher Education (CHE), the Science Research Fund (ScRF) from the Faculty of Science, Kasetsart University (to JS.) as well as the Commission of Higher Education, Ministry of Education under Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemicals, and Advanced Materials. Support from the National Nanotechnology Center (NANOTEC Center of excellence) under the National Science and Technology Development Agency is also acknowledged. The authors are grateful to Donald G. Truhlar and Yan Zhao for their support concerning the M06 code.

Supplementary Information

Supplementary Figure Captions

Supplementary Figures 1 Illustration a) the HOMO orbital, b) the HOMO-1 orbital and c) Mulliken atomic charges of the isolated benzaldoxime molecule at the M06/6-31G(d,p) level of theory.

Supplementary Figure 2 Optimized geometrical parameters of the intermediate complexes after the dehydration process via the redox mechanism (as illustrated in Figure 4) over the (a) the $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$ catalyst, (b) the $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ catalyst and (c) the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+\text{Z}^-$ catalyst, respectively.

Supplementary Figure 3 Optimized geometrical parameters of the intermediate complexes during the dehydration process via the redox mechanism (as illustrated in Figure 5) over the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ catalyst; (a) PhCNOH radical intermediate (**Int_b**) and the benzonitrile adsorption complex (**PhCN ads.**), respectively.

Supplementary Figure 4 Optimized geometrical parameters of the water adsorption generated from the active site regeneration process (illustrated in Figure 6) over (a) the $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$ catalyst, (b) the $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ catalyst and (c) the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ catalyst, respectively.

Supplementary Figure 5 Optimized geometrical parameters of the nonredox dehydration transition state complex without/with an additional water molecule as a co-catalyst (left and right, respectively) catalyzed by (a) the $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$ catalyst, (b) the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ catalyst and (c) the $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ catalyst, respectively. The character “w” denotes to atoms of the added water molecule

Supplementary Tables

Supplementary Table 1. Mullikan charges and spin densities (in parentheses) of iron and oxygen of reaction complexes for redox and nonredox dehydration mechanisms over the $[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$ system.

$[\text{FeO}]^+\text{Z}^-$ system	Redox pathway			Nonredox pathway		
Steps	<i>Ads</i>	<i>TS1</i>	<i>P</i>	<i>Ads</i>	<i>TS2</i>	<i>P</i>
Fe	0.488 (3.944)	0.685 (4.069)	0.600 (4.149)	0.483 (3.911)	0.484 (3.956)	0.468 (3.999)
O1	-0.497 (0.938)	-0.647 (0.560)	-0.643 (0.322)	-0.514 (0.967)	-0.530 (0.936)	-0.563 (0.872)
substrate moiety	0.213 (0.051)	0.182 (0.275)	0.095 (0.003)	0.259 (0.077)	0.224 (0.058)	0.287 (0.057)

Supplementary Table 2. Mullikan charges and spin densities (in parentheses) of iron and oxygen atoms of reaction complexes for redox and nonredox dehydration mechanisms over the $[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ system.

$[\text{OFeO}]^+\text{Z}^-$ system	Redox pathway					Nonredox pathway		
Steps	<i>Ads</i>	<i>TS1-1</i>	<i>Int</i>	<i>TS1-2</i>	<i>P</i>	<i>Ads</i>	<i>TS2</i>	<i>P</i>
Fe	0.605 (3.099)	0.586 (3.113)	0.557 (3.249)	0.652 (3.361)	0.688 (3.244)	0.661 (3.051)	0.639 (2.997)	0.570 (3.038)
O1	-0.362 (0.913)	-0.412 (0.659)	-0.427 (0.636)	-0.504 (0.580)	-0.326 (0.670)	-0.353 (1.012)	-0.374 (1.006)	-0.373 (0.914)
O2	-0.371 (0.914)	-0.525 (0.659)	-0.594 (0.146)	-0.0616 (0.102)	-0.427 (0.753)	-0.387 (0.879)	-0.385 (0.948)	-0.376 (0.920)
substrate moiety	0.237 (0.004)	0.455 (0.493)	0.225 (0.889)	0.268 (0.892)	0.110 (0.002)	0.256 (0.003)	0.255 (0.009)	0.286 (0.073)

Supplementary Table 3. Mullikan charges and spin densities (in parentheses) of iron and oxygen atoms of reaction complexes for redox and nonredox dehydration mechanisms over the $[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ system.

$[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ system	Redox pathway			Nonredox pathway		
Steps	<i>Ads</i>	<i>TS1</i>	<i>P</i>	<i>Ads</i>	<i>TS2</i>	<i>P</i>
Fe	0.580 (3.789)	0.782 (4.069)	0.717 (4.151)	0.557 (3.713)	0.549 (3.754)	0.546 (3.837)
O1	-0.271 (0.594)	-0.356 (0.330)	-0.405 (0.261)	-0.265 (0.588)	-0.264 (0.589)	-0.325 (0.515)
O2	-0.303 (0.539)	-0.408 (0.259)	-0.655 (0.068)	-0.238 (0.643)	-0.267 (0.593)	-0.248 (0.557)
substrate moiety	0.210 (0.027)	0.229 (0.233)	0.083 (0.002)	0.210 (0.028)	0.200 (0.024)	0.285 (0.033)

Supplementary Table 4. Mullikan charges and spin densities (in parentheses) of iron and hydroxyl atoms of reaction complexes for redox dehydration mechanism over the $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+\text{Z}^-$ system.

Steps	Redox pathway		
	$[\text{FeO}_2]^+\text{Z}^-$ system		
	<i>Ads</i>	<i>TS1</i>	<i>P</i>
Fe	0.438 (4.167)	0.573 (4.204)	0.520 (4.191)
O1	-0.621 (0.376)	-0.638 (0.328)	-0.680 (0.275)
O2	-0.651 (0.312)	-0.670 (0.133)	-0.605 (0.050)
H on O1	0.360 (0.000)	0.360 (0.002)	0.353 (0.000)
H2 on O2	0.346 (0.001)	0.376 (0.002)	0.404 (0.000)
substrate moiety	0.172 (0.025)	0.165 (0.195)	0.094 (0.002)

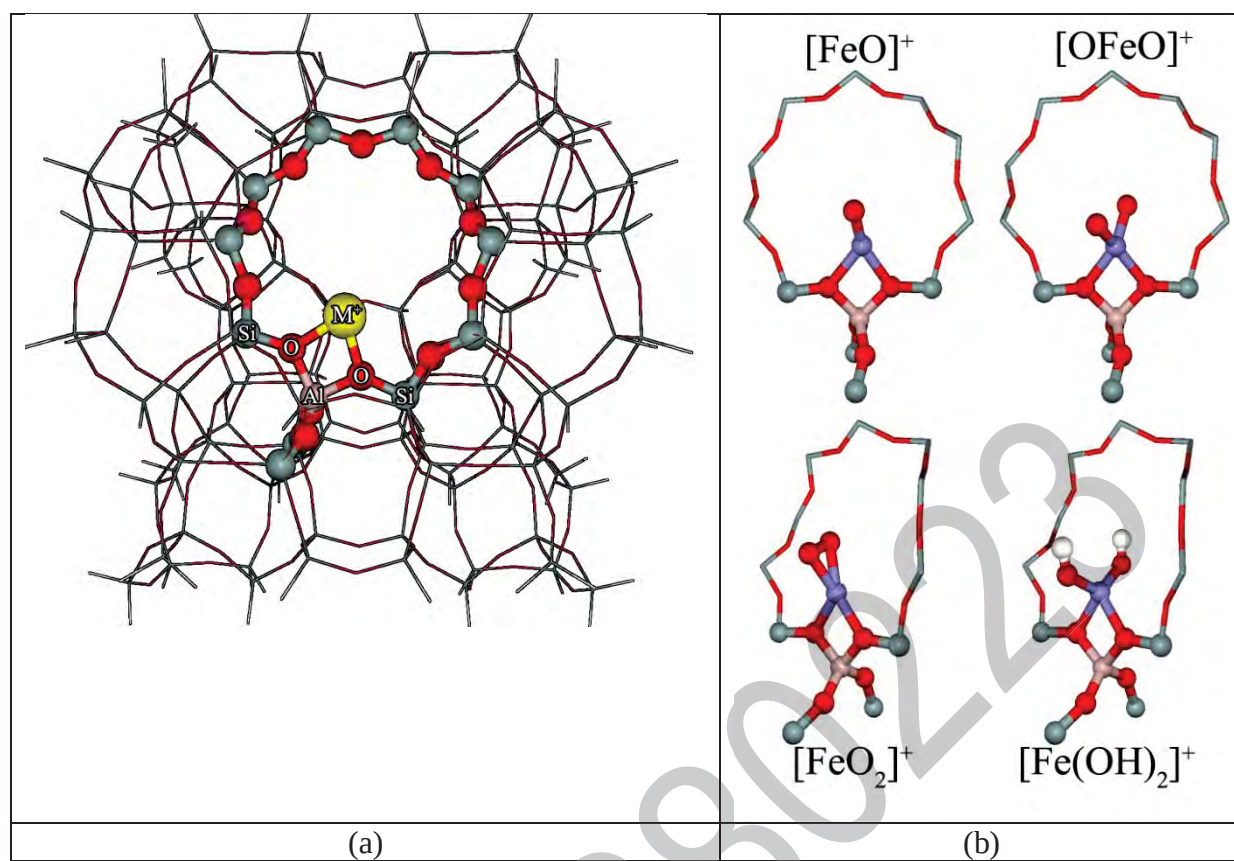


Figure 1

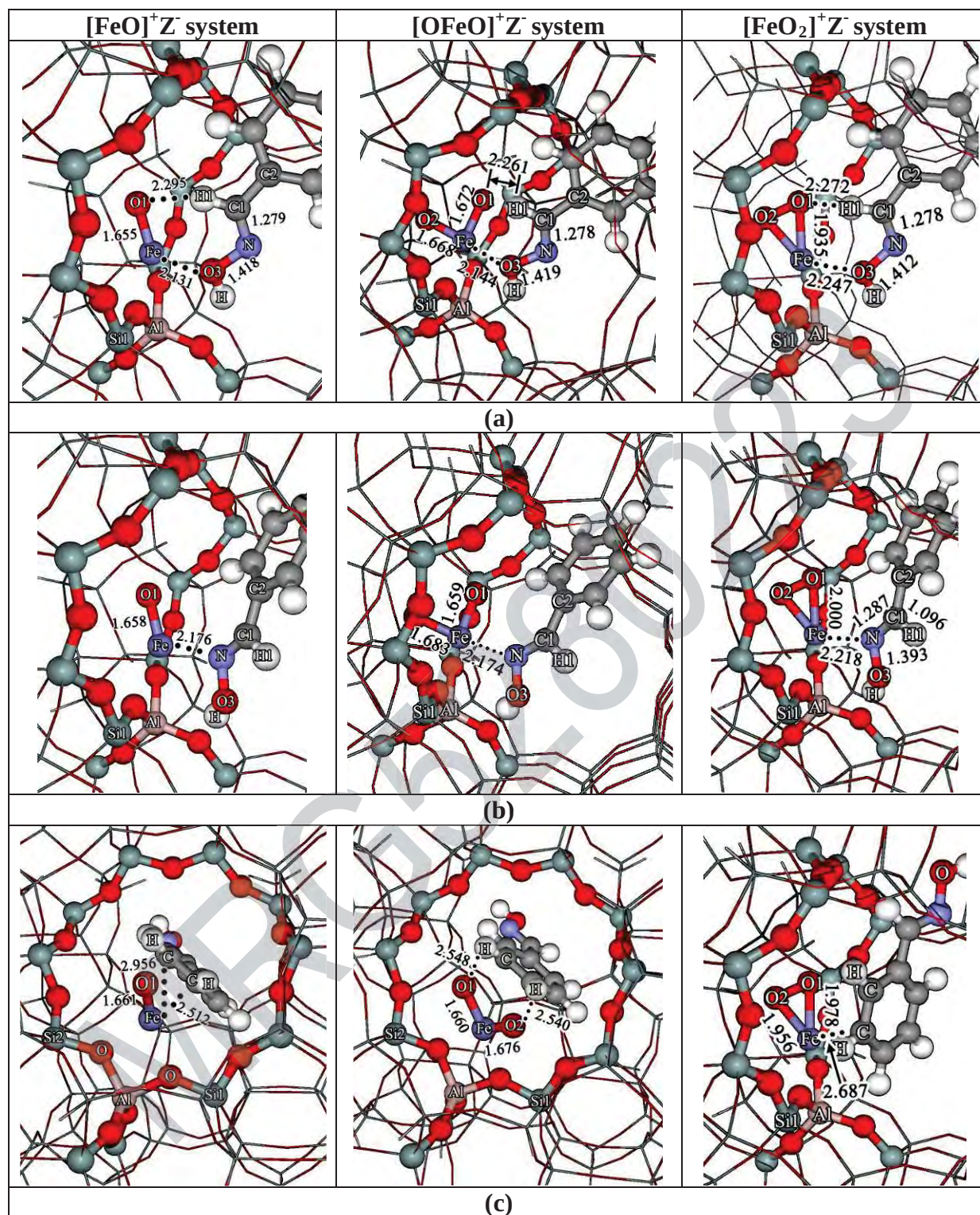


Figure 2

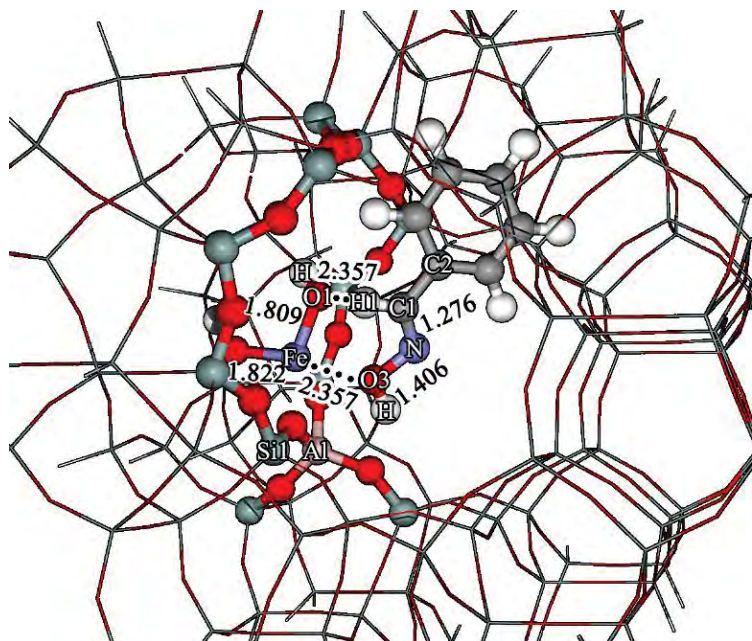


Figure 3

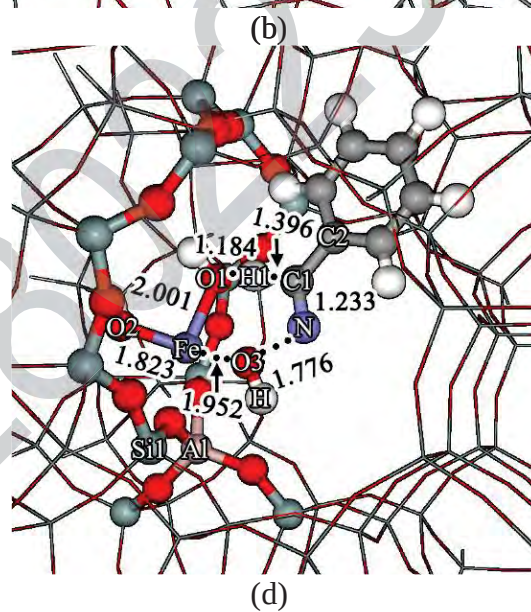
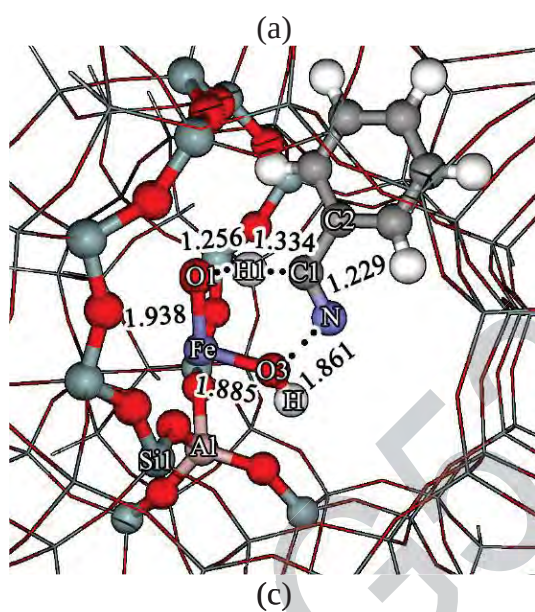
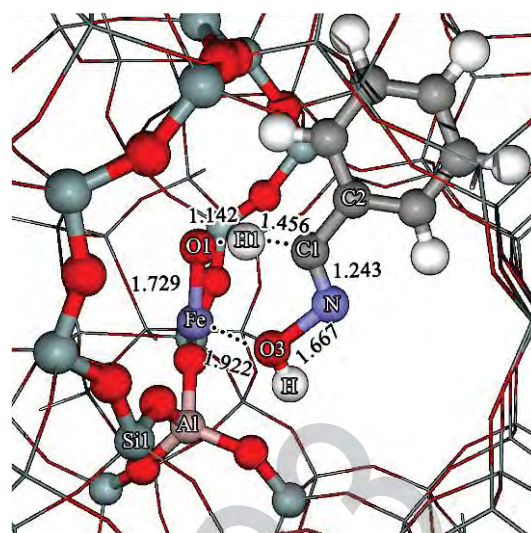
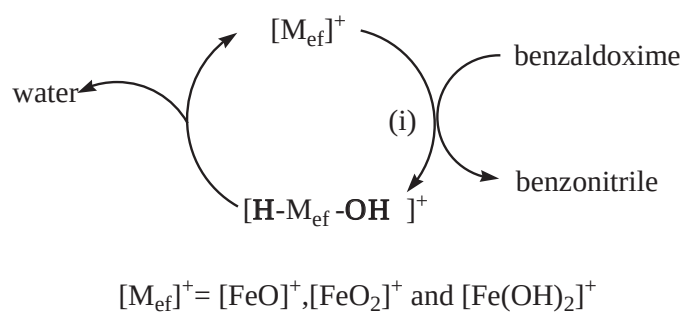


Figure 4

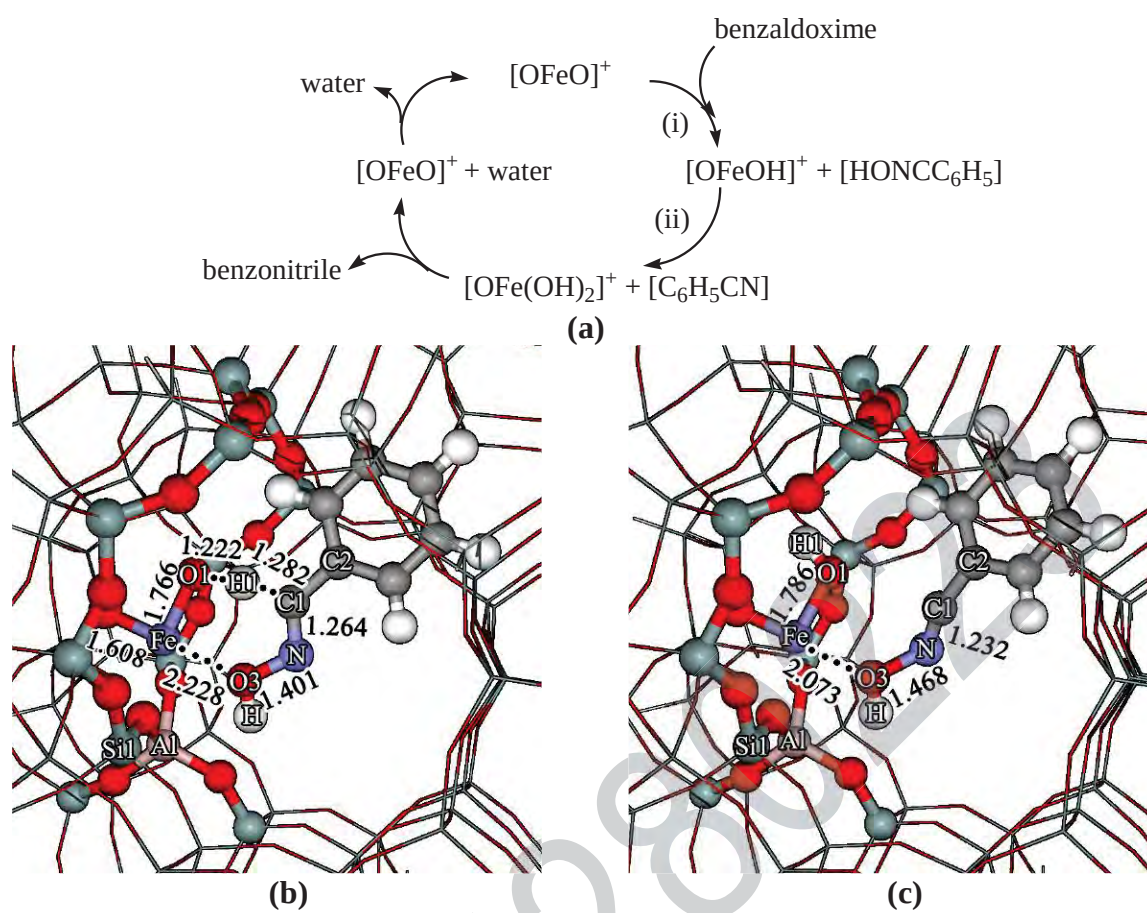


Figure 5

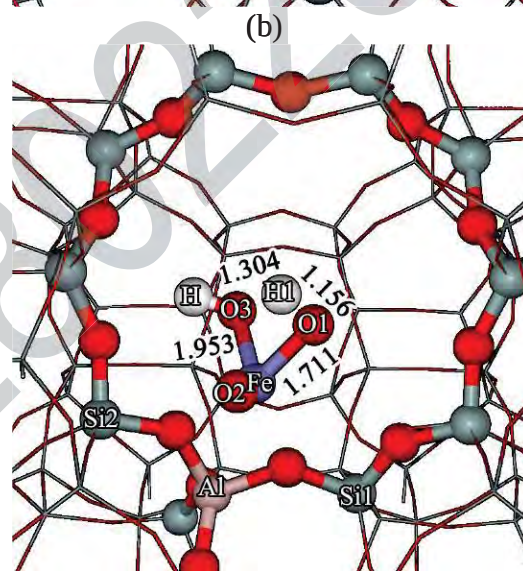
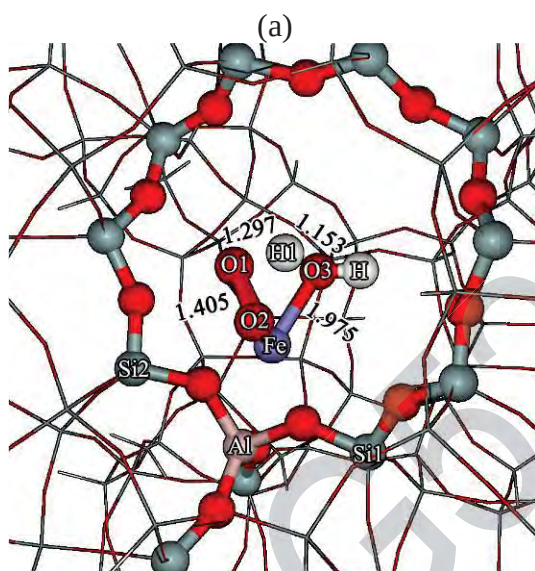
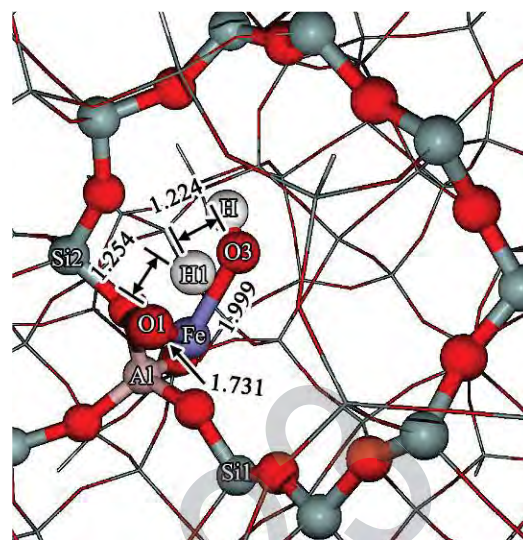
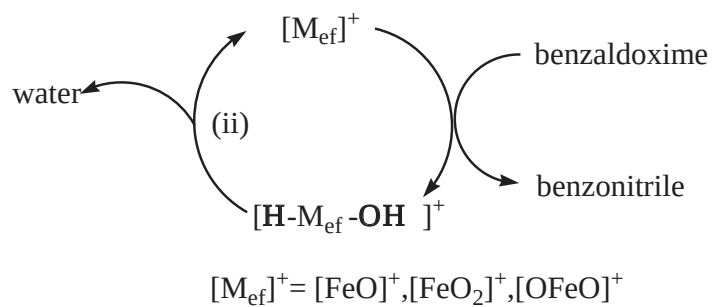


Figure 6

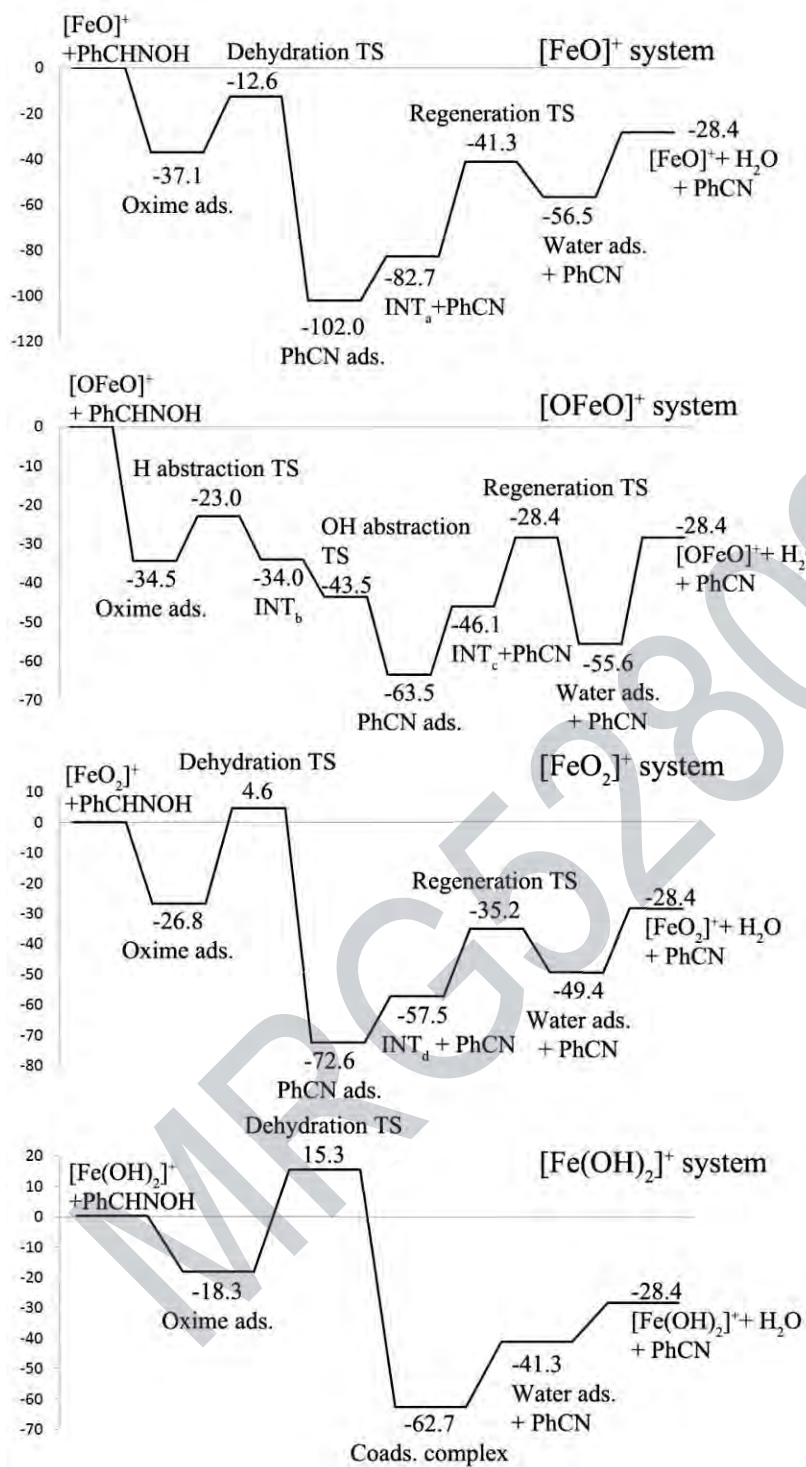


Figure 7

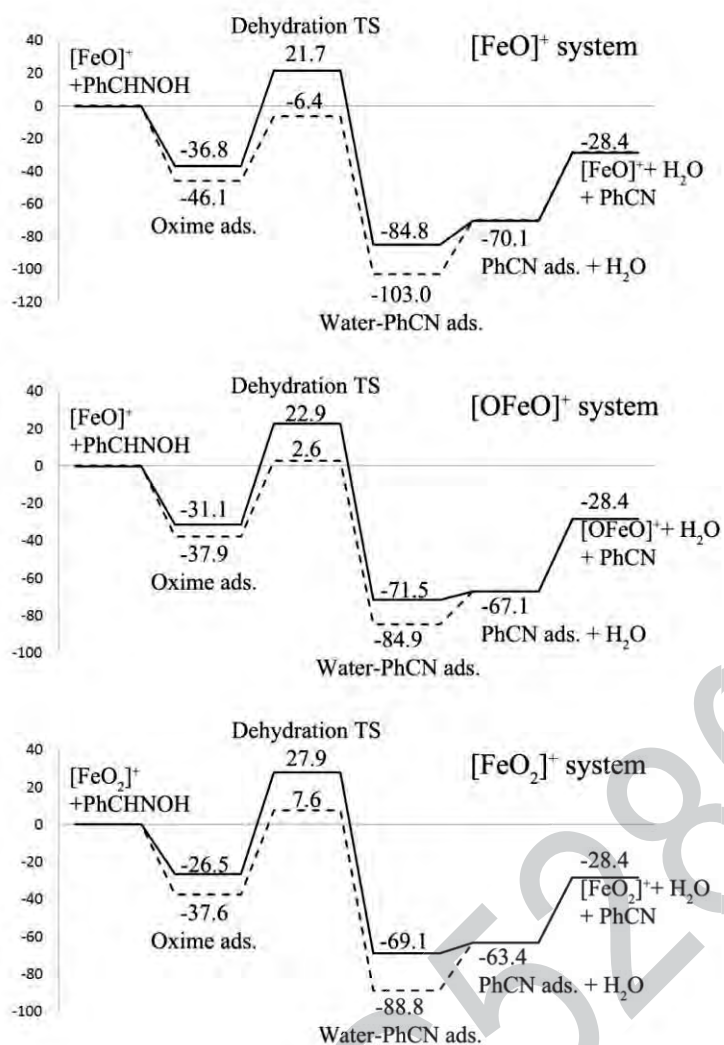
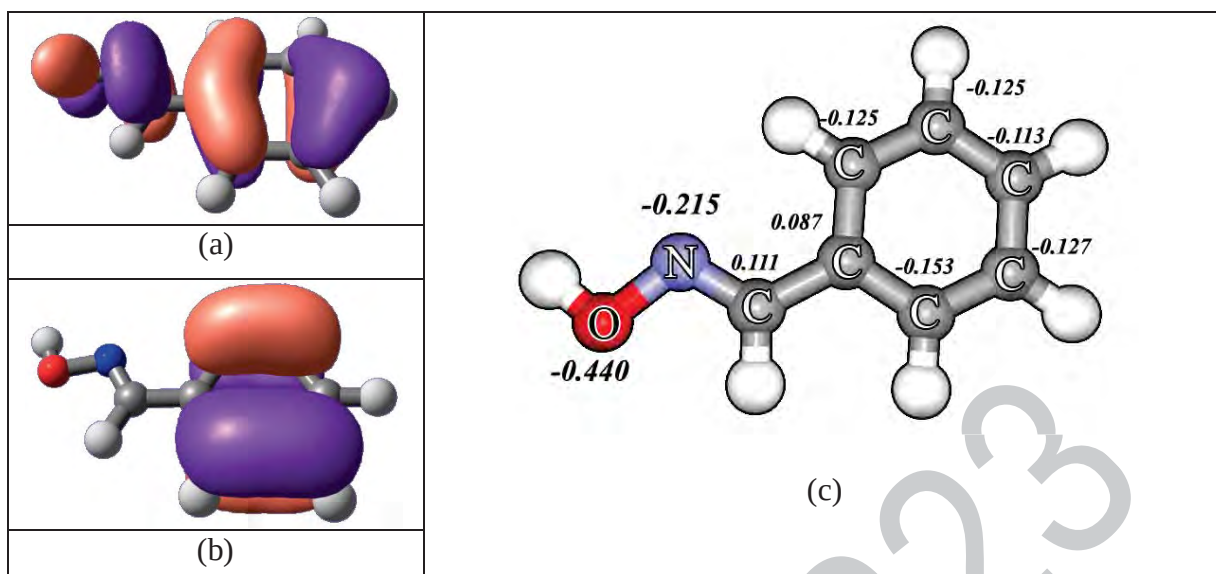
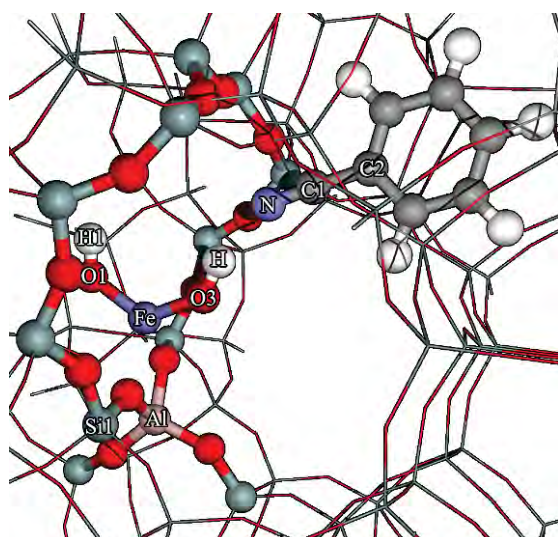


Figure 8

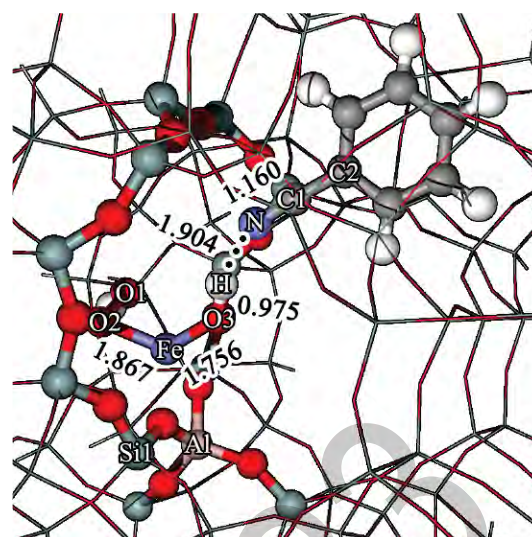
Supplementary Information



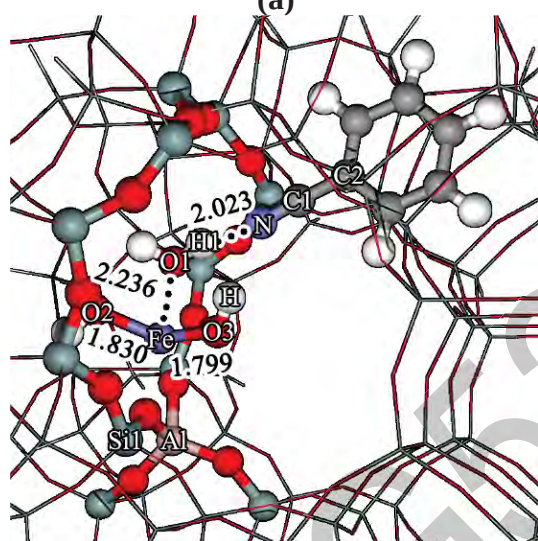
Supplementary Figures 1



(a)

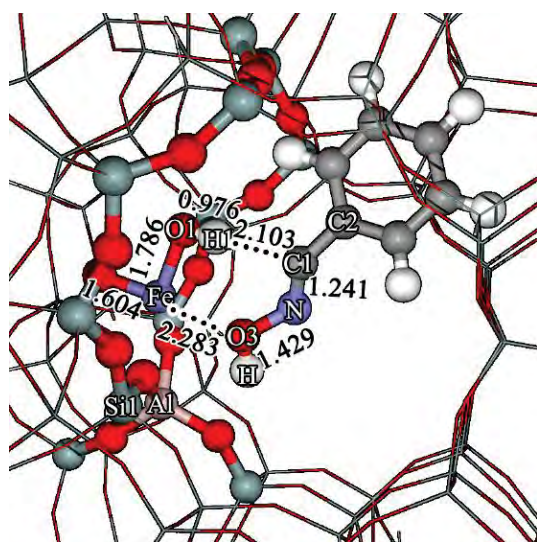


(b)

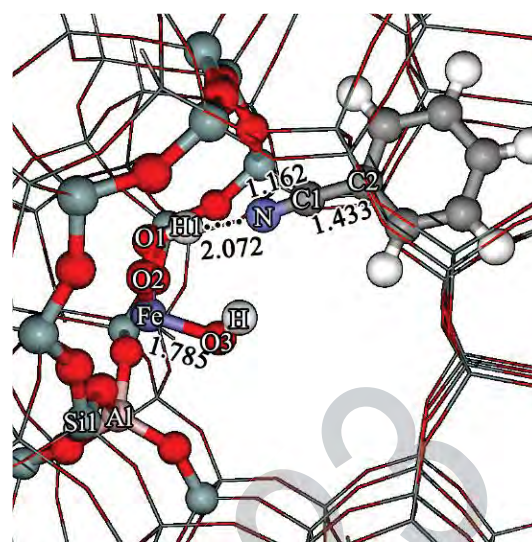


(c)

Supplementary Figure 2

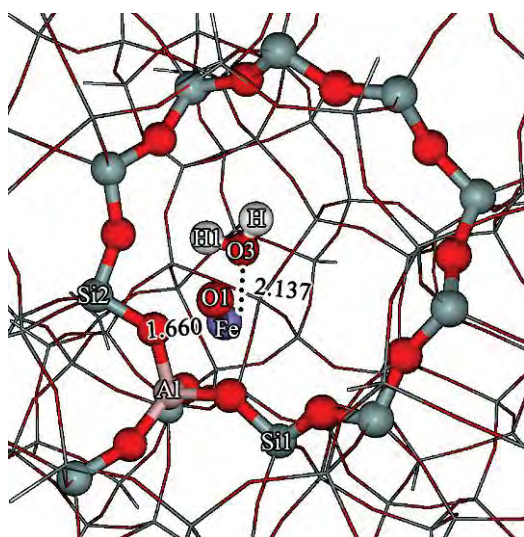


(a)

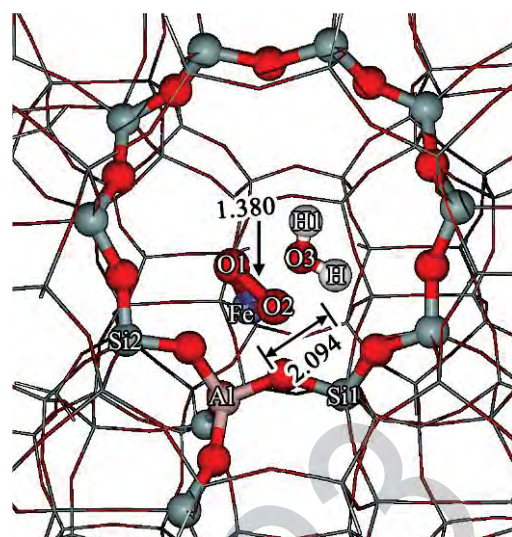


(b)

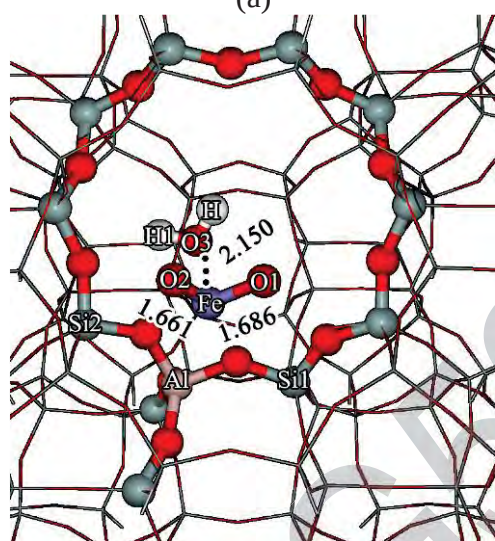
Supplementary Figure 3



(a)

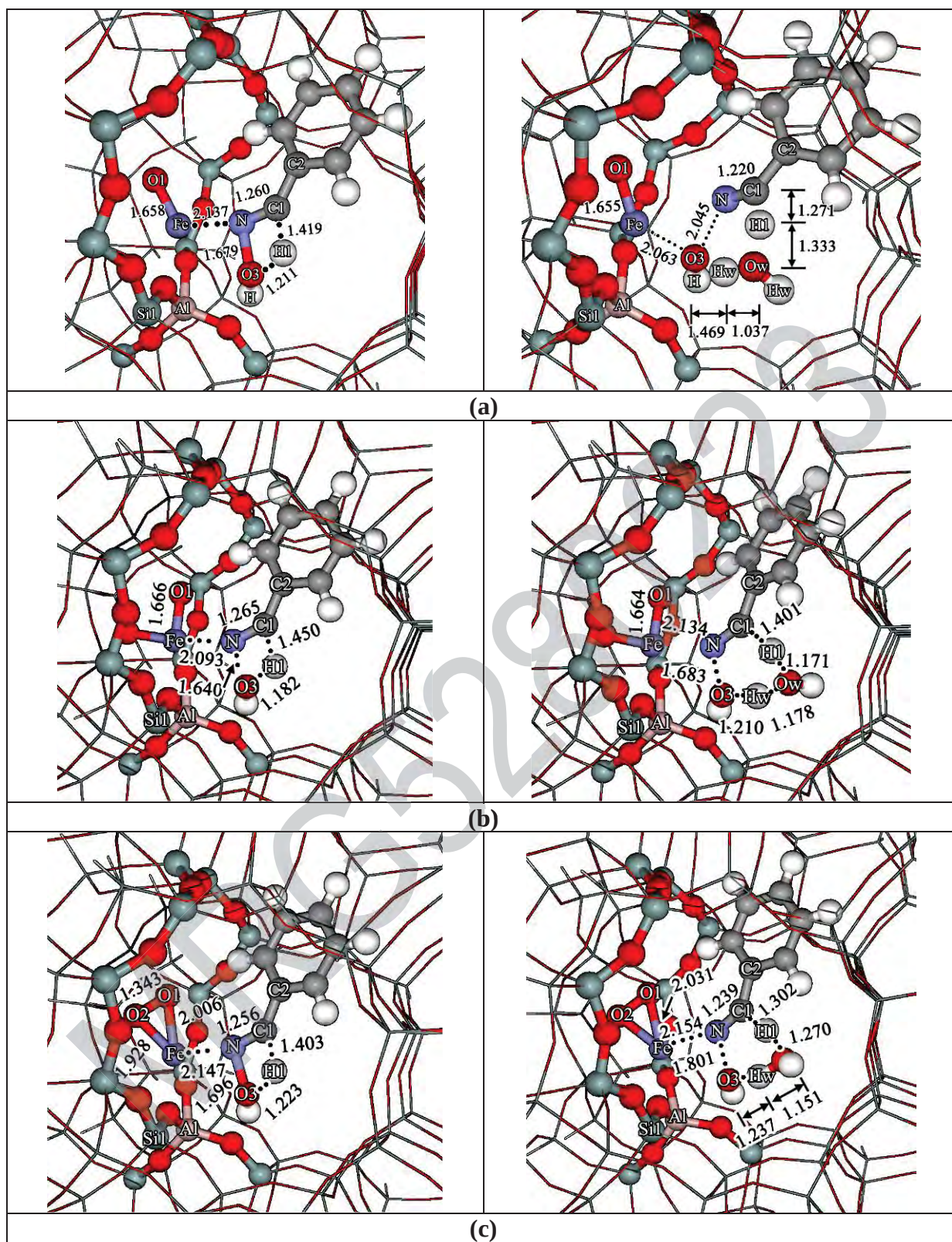


(b)



(c)

Supplementary Figure 4



Supplementary Figure 5