

• 研究论文 •

分子筛催化 *cis*-2-丁烯的双键异构反应机理的 DFT 研究

李会英 蒲敏* 陈标华

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘要 基于含有两个 Si 和一个 Al 的分子筛 3T 簇模型, 利用密度泛函方法(DFT)研究了分子筛催化 1-丁烯双键异构为 *cis*-2-丁烯的反应机理. 在 B3LYP/6-31G(d,p)计算水平上对反应各驻点进行了全优化, 并计算了反应的活化能. 研究发现, 分子筛上的酸性 OH 基团首先通过物理吸附靠近 1-丁烯的双键, 形成了 π 配位复合物后, 丁烯双键的端基 C 原子逐渐抽取这个质子, 同时相邻酸性位的一个 O 原子也抽取了丁烯碳链上的一个 H 原子, 形成吸附态的 *cis*-2-丁烯, 最后通过脱附形成产物, 使分子筛复原, 反应按照协同反应机理发生. 计算得到的表观活化能是 55.9 kJ/mol, 与实验结果接近.

关键词 分子筛; 丁烯; 双键异构; 密度泛函理论

DFT Study on the Double Bond Rearrangement Mechanism of *cis*-2-Butene Catalyzed by 3T Cluster Model of Zeolite

LI, Hui-Ying PU, Min* CHEN, Biao-Hua

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Using density functional theory, the rearrangement of butene double bond catalyzed by a 3T cluster model of zeolite was investigated. At the B3LYP/6-31G(d,p) level, the complete geometry optimization and the activation energy calculation were performed. It was found that the OH group of acidic site of zeolite adsorbed the double bond of 1-butene with formation of a π -complex, then the side C atom of the double bond of butene drew this proton simultaneously, and the neighboring O atom of the cluster abstracted a hydrogen atom from the butene to yield adsorbed *cis*-2-butene, lastly restoring the zeolite active site. The whole reaction process showed a concerted mechanism. The calculated apparent activation barrier was 55.9 kJ/mol in agreement with experimental data.

Keywords zeolite; butene; double bond isomerization; density functional theory

分子筛在有机化合物的合成, 尤其是在双键迁移、烷基化和醚化等有机催化反应中广泛地被应用^[1], 已成为化学工业中必不可少的固体酸催化剂之一^[2]. 在分子筛结构中, 靠近 Al 中心的 O 位容易吸附 H⁺, 通常称之为酸性位质子^[3], 各种吸附过程及催化反应均在酸性位附近进行^[4]. 由于酸性位质子是沸石分子筛具有催化活性的根本原因, 因此了解分子筛的酸性位是如何发生催化反应的具有重要的科学意义. 丁烯的双键异构反应通常被用来检验分子筛催化活性^[5], 为了解释双键迁移中

分子筛催化作用, 许多实验化学家一直在努力从微观的角度解释丁烯的双键迁移反应机理^[6~12]. Domen 等^[6,7]曾经用 IR 和 NMR 方法研究发现, 在丁烯的双键异构中生成了 π 配位的中间体, 然而在这之前, 有人却认为丁烯的双键异构中是按照生成碳阳离子或烷氧基中间体的机理发生的^[10]. 对这两种不同的实验结果, 采用量子化学计算从理论上提供依据是非常有意义的工作. 目前, 在理论上报道较多的是分子筛的电子结构的计算^[13,14], 主要目的是为实验化学家提供一些理论参数, 对于反应

* E-mail: pumin@mail.buct.edu.cn

Received December 31, 2004; revised and accepted April 26, 2006.

国家“973”重点基础研究(No. 2004CB217804)资助项目.

机理的研究尚不多见, Corma^[15]曾经采用密度泛函的方法, 利用分子簇模型研究了丁烯反式双键异构, 认为反应机理是按协同方式进行的, 反应过程中会有 π 配位复合物中间体生成. 也有以 SiO_2 模型来考虑分子筛的载体作用, 从而研究 CH_3ONO 解离机理的报道^[15]. 本课题组曾采用不同的 3T 簇模型对丁烯的双键异构反应机理进行过探讨^[17,18], 但是对于分子筛催化丁烯异构反应的机理仍需进一步研究. 本文通过改进的分子簇模型利用密度泛函方法对丁烯的顺式双键异构反应机理进行了研究, 并结合实验结果对反应机理进行了解释.

1 计算模型和方法

由于实际的分子筛体系庞大、结构复杂, 目前的计算条件尚不能对分子筛单胞直接进行量子化学计算. 考虑到分子筛上发生吸附和反应的主要是酸性位附近的原子, 通常文献上均在分子筛孔道表面截取含有 Si 或 Al 四面体的分子簇模型, 本文采用了一个含有两个 Si 四面体和一个 Al 四面体的 3T 簇模型来模拟分子筛的酸性位, 模型的外围用 H 原子来饱和. 利用密度泛函理论 (DFT) 在 B3LYP/6-31G(d,p) 计算水平上全优化反应物、产物、中间体和过渡态的几何构型, 根据振动分析得到的虚频数目对平衡态和过渡态进行了确认, 同时计算零点能 (ZPE). 从过渡态构型出发计算内禀反应坐标 (IRC), 确定过渡态相应的反应物和产物. 全部计算工作利用 Gaussian 03 程序^[19]完成.

2 结果与讨论

2.1 平衡态和过渡态几何构型

图 1 分别给出了丁烯顺式双键异构反应途径上的反应物 (1-丁烯)、产物 (*cis*-2-丁烯) 和催化剂 (分子筛的 3T 簇模型) 的单分子结构, 图 2 为催化反应过程中的反应物 (B1, 1-丁烯吸附在分子筛上形成的超分子)、产物 (B2, *cis*-2-丁烯吸附在分子筛上形成的超分子) 和过渡态 (TS, 丁烯与 3T 形成的位能面鞍点) 的结构示意图. 表 1 列出了用 B3LYP/6-31G(d,p) 方法计算优化得到的反应体系各分子的主要几何构型参数. 理论计算表明, 反应的第一步是丁烯在分子筛表面的物理吸附过程. 丁烯吸附到分子筛模型 3T 上后形成了超分子 B1 和 B2. 从图 2 中可以看出, 在 B1 和 B2 中, 丁烯分子上双键和分子筛酸性位上的 H 原子相互作用, 形成了 π 配位的超分子中间体, 这与 Domen^[6,7] 的实验发现是一致的. 这种 π 配位超分子的构型参数与单独的丁烯和 3T 的构型参数基本一致, 比如 B1 与 1-丁烯和 3T, B2 与 *cis*-2-丁烯和 3T 的结

构参数都基本一致, 说明从 1-丁烯到 B1 与 *cis*-2-丁烯这个过程只涉及物理吸附.

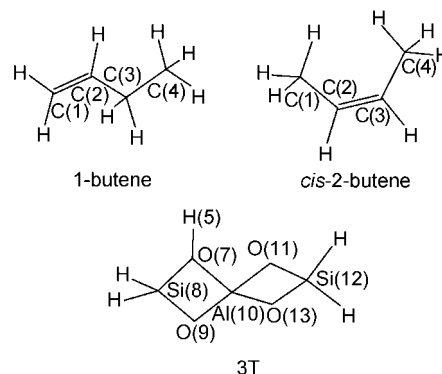


图 1 1-丁烯、*cis*-2-丁烯和 3T 簇模型的分子结构

Figure 1 Structure models of 1-butene, *cis*-2-butene and 3T cluster

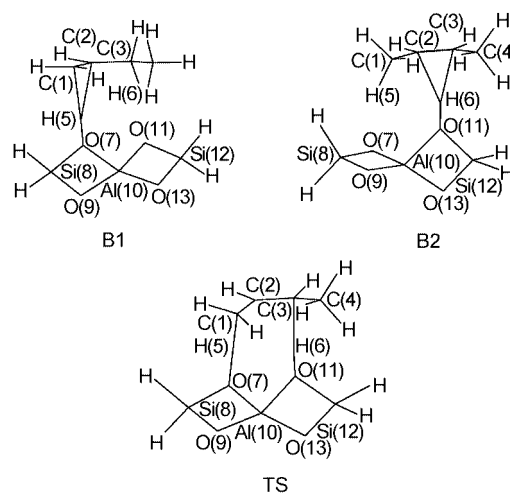


图 2 1-丁烯、*cis*-2-丁烯与 3T 的超分子和过渡态结构

Figure 2 Structure of supermolecule of 1-butene, *cis*-2-butene with 3T and transition state

在这些驻点构型中, 最重要的结构是过渡态. 从图 2 中, 可以发现过渡态中有一个 8 元环结构. 这个 8 元环结构里有两个 H 原子, H(5) 和 H(6), 分别位于 3T 模型上的 O 原子处和丁烯上迁移双键的一个 C 原子上, 其中两个 C—H—O 几乎成 180° . C(1)—H(5) 和 C(3)—H(6) 键长分别是 0.12197 和 0.12099 nm, H(5)—O(7) 和 H(6)—O(11) 的键长分别是 0.15065 和 0.15472 nm. 相应的, C(1)—C(2) 和 C(2)—C(3) 键长分别是 0.14190 和 0.14221 nm, 两者几乎相等, 并且介于 C—C 单键键长 (~ 0.15 nm) 和 C=C 双键的键长 (~ 0.133 nm) 之间.

振动分析表明, 过渡态构型的力常数矩阵有且仅有一个负本征值, 相应的振动虚频为 -616.45 cm^{-1} . 图 3 为过渡态的虚频振动模式, 主要表现为两个 H 原子的运动, 图中所示的振动方向是 H(5) 移向丁烯双键端基 C(1)

表1 反应物、产物和过渡态的几何构型参数[键长: nm, 键角: (°)]

Table 1 Geometry parameters of reactants, products and transition state [bond length: nm and bond angle: (°)]

	1-Butene	3T	B1	TS	B2	2-Butene
C(1)—C(2)	0.13329		0.13420	0.14190	0.15018	0.15086
C(2)—C(3)	0.15045		0.15044	0.14221	0.13467	0.13370
C(3)—C(4)	0.15378		0.15292	0.15267	0.15039	0.15086
C(1)—H(5)			0.21533	0.12197	0.10978	0.10976
C(2)—H(5)			0.22536	0.2042	0.21481	0.21683
C(2)—H(6)	0.21355		0.21162	0.19779	0.21731	
C(3)—H(6)	0.10996		0.10998	0.12099	0.2198	
C(1)—C(2)—C(3)	125.4		127.1	127.1	128.3	124.6
C(2)—C(3)—C(4)	112.8		116.0	120.5	127.6	124.6
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	-119.4		-3.9	-26.5	-2.4	0.0
H(5)—O(7)			0.09852	0.15065	0.24433	
H(6)—O(11)		0.09657	0.24362	0.15472	0.09858	
O(7)—Si(8)		0.1684	0.17489	0.17005	0.16841	
O(7)—Al(10)		0.17654	0.1955	0.18467	0.17738	
Si(8)—O(9)		0.16848	0.17779	0.17827	0.17655	
O(9)—Al(10)		0.17597	0.16293	0.16536	0.16798	
O(11)—Al(10)		0.19854	0.17738	0.1842	0.19522	
O(11)—Si(12)		0.17591	0.16849	0.16992	0.17466	
O(13)—Si(12)		0.16264	0.16792	0.16556	0.16294	
O(13)—Al(10)		0.17762	0.17656	0.17795	0.17783	
Si(8)—O(7)—Al(10)		88.5	88.9	88.6	88.6	
O(7)—Al(10)—O(11)		88.5	113.3	111.9	112.9	
O(7)—Al(10)—O(13)—O(11)		-108.1	-115.9	-113.9	-111.97	

原子, H(6)移向分子筛 3T 的 O(11)原子, 这一结构变化是生成复合物 B2 的方向, 另一方向则是生成复合物 B1 的方向, 由此也初步肯定了优化得到的过渡态确为丁烯双键异构反应的过渡态. 这就说明丁烯的顺式双键异构反应是一个以协同方式进行的基元反应, 这个结果与 Corma^[15]的丁烯反式异构机理也是相似的.

2.2 内禀反应途径与反应位垒

为了更加具体地说明反应是如何以协同方式进行的, 图4给出了在 B3LYP/6-31G(d, p)计算级别上从过渡态出发沿着 IRC 主要键长参数变化曲线, 其中 s 是反应坐标, s 的正方向是 B2 方向, s 的负方向是 B1 方向. 从图4可以看出, IRC 途径的键参数主要有两种变化, 一种是 C=C 键的迁移, 另外一种质子的迁移. 在 C=C 双键的迁移中表现为, 随着反应的进行, C(1)—C(2)键从 B1 上的 C=C 双键键长 0.133 nm 逐渐地拉长变为 B2 的 C—C 单键的键长 0.15 nm, 与此同时, C(2)—C(3)的键长也由 B1 的 C—C 单键键长变为 B2 的 C=C 双键键长. 在质子迁移中表现为, 随反应的进行, C(1)—H(5)和 O(11)—H(6)从远离到成键的同时, 伴随着 C(3)—H(6)

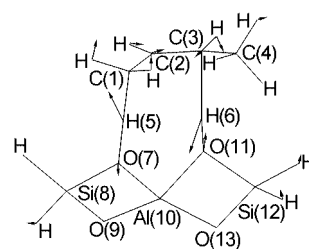


图3 过渡态的虚频振动模式

Figure 3 The imaginary vibrational mode of TS

和 H(5)—O(7)从成键到远离. 这也就是说, 质子 H(5)逐渐地远离 3T 上的 O(7)原子, 进而靠近丁烯的 C(1)原子, 同时另外一个质子 H(6)也逐渐远离丁烯上的 C(3)原子靠近 3T 的 O(11)原子, 等到形成产物 B2 时, H(6)原子与 3T 上的 O(11)原子形成化学键, 从而完成了催化反应, 也使分子筛的酸性位得到还原. 沿 IRC 反应途径上 C—C 键的双键迁移和质子在碳链与分子筛催化剂 3T 模型之间的迁移, 进一步证实了反应是按照协同方式进行的.

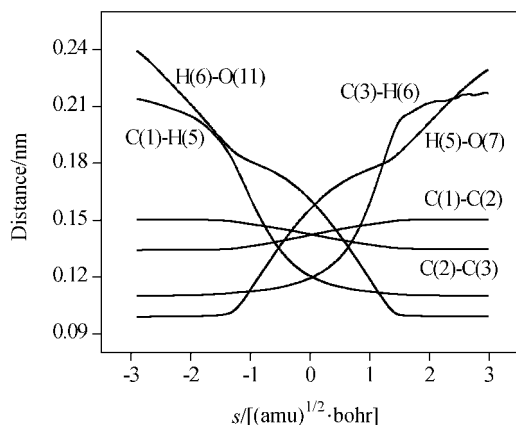


图 4 沿 IRC 反应的主要原子间距离变化

Figure 4 Changes of the main interatomic distances along the IRC

表 2 分别给出了用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算得到的反应途径各驻点的总能量. 图 5 是经过零点能(ZPE)校正之后的能量剖面图. 从图 5 中可以看出, 1-丁烯和 *cis*-2-丁烯吸附到分子筛模型 3T 上的吸附能分别是 36.4 和 41.0 kJ/mol, 吸附是一个放热过程. 反应的真实活化能是过渡态 TS 与超分子 B1 之间的能量差, 也就是说正反应的位垒是 92.3 kJ/mol, 逆反应的位垒是 104.0 kJ/mol. 由于实验测得的反应活化能实际是表观活化能, 本文计算了过渡态与相互远离的 1-丁烯和 3T 反应物的能量差(即理论表观活化能)为 55.9 kJ/mol, 与实验结果 46.0~54.4 kJ/mol 的上限接近^[6].

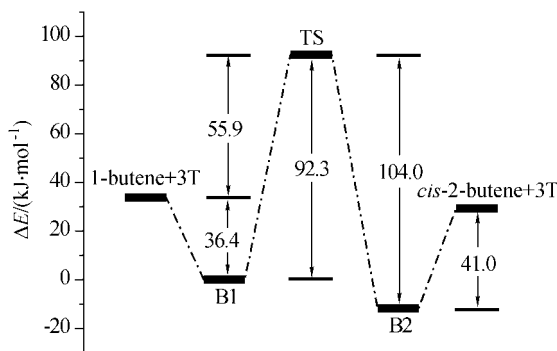


图 5 在 B3LYP/6-31G(d,p)水平下 1-丁烯双键异构为 *cis*-2-丁烯的能量剖面图

Figure 5 B3LYP/6-31G(d,p) potential energy profile for the double bond isomerization of 1-butene to *cis*-2-butene

3 结论

用一个 3T 模型来模拟分子筛上发生吸附和催化反应的酸性位, 采用密度泛函方法研究了 1-丁烯催化为 *cis*-2-丁烯的双键异构反应机理. 计算结果表明, 反应是按照物理吸附→基元反应→物理脱附的方式进行的. 首

表 2 在 B3LYP/6-31G(d,p)水平下反应物、过渡态、产物的能量(Hartree)

Table 2 Energies (in Hartree) of the reactants, transition state and products at the B3LYP/6-31G(d,p)

	<i>E</i>	<i>E</i> +ZPE
1-Butene	-157.232790	-157.124128
<i>cis</i> -2-Butene	-157.233280	-157.125845
3Tb	-1125.634849	-1125.57021
B1	-1282.882241	-1282.707218
B2	-1282.886227	-1282.711688
TS	-1282.841029	-1282.672038
1-Butene+3T	-1282.867638	-1282.694338
<i>cis</i> -2-Butene+3T	-1282.868129	-1282.696055

ZPE: zero point energy (in Hartree).

先分子筛上的一个 OH 基团供给丁烯分子上双键一个质子, 形成 π 配位复合物; 然后双键端基上的 C 原子抽取这个质子, 同时分子筛上另一个 O 原子也从丁烯的碳链上抽取一个质子, 结果导致 C=C 双键的迁移, 生成了吸附态的 *cis*-2-丁烯, 这一步是按协同方式进行的. 1-丁烯异构化为 *cis*-2-丁烯的反应位垒是 92.3 kJ/mol, 逆反应位垒是 104.0 kJ/mol, 表观活化能是 55.9 kJ/mol, 与实验结果接近.

References

- Maxwell, I. E.; Stork, W. H. *J. Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 747.
- Hattori, H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537.
- Koch, H.; Reschetilowski, W. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *25*, 127.
- Roos, K.; Liepold, A.; Koch, H. *Chem. Eng. Technol.* **1997**, *20*, 326.
- Nakamura, K.; Eda, K.; Hasegawa, S.; Sotani, N. *Appl. Catal., A* **1999**, *178*, 167.
- Kondo, J. N.; Domen, K.; Wakabayashi, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 429.
- Kondo, J. N.; Domen, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *199*, 27.
- Li, J.-H.; Davis, R. J. *Appl. Catal., A* **2003**, *239*, 59.
- Hölderich, W. F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 127.
- Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
- Thomas, J. M.; Klinowski, J. *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 199.
- Farneth, W. E.; Gorte, R. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 379.
- Muller, M.; Bar, H. J.; Kast, S. M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *311*, 485.
- Fois, E.; Gamba, A.; Tabacchi, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 531.
- Boronat, M.; Viruela, P.; Corma, A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 982.
- Zhao, H.-M.; Liu, K.; Sun, C.-K.; Li, Z.-H. *Acta Chim.*

- Sinica* **2004**, 62, 935 (in Chinese).
(赵红梅, 刘鲲, 孙成科, 李宗和, 化学学报, **2004**, 62, 935.)
- 17 Li, H.-Y.; Pu, M.; Chen, B.-H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2005**, 21, 898 (in Chinese)
(李会英, 蒲敏, 陈标华, 物理化学学报, **2005**, 21, 898.)
- 18 Li, H.-Y.; Pu, M.; Liu, K.-H.; Zhang, B.-F.; Chen, B.-H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 404, 384.
- 19 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T. Jr.; 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.; 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 03*, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.

(A0412317 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)