DFT 法研究离子液中 EMIM⁺ 催化丁烯双键异构反应机理^{*}

蒲 敏 刘坤辉 李会英 陈标华

(北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要 利用密度泛函方法(DFT)分别在 B3LYP/6-31G^{**} 和 B3LYP/6-311++G^{**} 的计算水平上优化了离子液体中 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子(EMIM⁺)催化丁烯双键异构反应过程中的反应物、产物以及过渡态的几何构型, 分析了反应过程中键参数的变化. 通过振动分析对平衡态和过渡态进行了验证, 并得到了零点能. 通过计算内禀反应坐标(IRC), 确认了对应于过渡态的反应物和产物. 计算结果表明, EMIM⁺催化丁烯双键异构可以基元反应的方式一步完成, 1-丁烯异构化为 2-丁烯的活化能约为 192 kJ·mol⁻¹, 逆反应活化能约为 208 kJ·mol⁻¹, 可在室温或高于室温条件下进行.

关键词: 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子(EMIM⁺), 离子液体, 丁烯, 双键异构, 过渡态, 密度泛函理论
中图分类号: O641

在室温下以正负离子分离状态存在的液体通常简称为离子液体, 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子(EMIM⁺)与阴离子 X⁻ (如: BF₄⁻、PF₆⁻、AlCl₄⁻ 等)可以形成典型的离子液体(记为 EMIMX) [1-2], EMIMX 表现出了离子液的结构通性, 如液相温度范围宽、无蒸气压、强溶解性等诸多特点, 被广泛应用于催化、分离、电合成等诸多领域 [3-5]. 离子液的研究不仅在实验上受到重视, 也引起了理论工作者的关注, Mains 等人 [6] 用从头算和密度泛函方法在 6-31G^{*} 的水平上计算了氯铝酸离子液的电子结构, 文献报导更多的是离子液中阳离子电子结构的计算, 主要目的是通过量子化学计算为实验提供一些理论参数. Morrow 等人 [7] 在 B3LYP/6-311+G^{*} 的水平上计算了离子液中 1-丁基-3-甲基咪唑离子液的红外光谱等, 得到的结果与实验很接近. 近期, Turner 等人 [8] 用从头算方法在 HF/6-31+G^{*} 的水平上对 1-烷基-3-甲基咪唑阳离子进行了位能面扫描计算, 试图说明各种离子液的热力学稳定性. 目前, 未检索到有关离子液催化反应机理的理论研究报道. 离子液在烷基化反应中的应用成为近期清洁汽油生产工艺中令人瞩目的研究课题. 离子液的应用可使催化剂活性更为稳定, 转化率和选择性更高. 分子筛的催化反应温度一般较高 [9], 而离子液催化则多在室温附近或稍高于室温的条

件下进行 [10], 这对解决石油炼制工业中分子筛催化剂的失活问题有重要意义. 由于离子液为反应系统提供了与传统反应不同的环境, 因而可能改变反应机理. 在异丁烷与丁烯的烷基化反应中首先涉及到丁烯异构体的存在, 本文利用密度泛函方法分别在 B3LYP/6-31G^{**} 和 B3LYP/6-311++G^{**} 的计算级别上对丁烯的双键异构化反应机理进行了研究, 由于未检索到离子液体催化丁烯异构化反应的活化位垒的实验报道, 因而本文的计算结果主要是对该异构反应机理进行理论预测, 为今后的实验研究提供参考.

1 计算方法

利用密度泛函理论(DFT)分别在 B3LYP/6-31G^{**} 和 B3LYP/6-311++G^{**} 的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确认, 同时得到零点能(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 [11] 完成, 用自编的 GTH 程序 [12] 将 Gaussian 计算结果转换为 HyperChem 的数据格式, 用 HyperChem 程序 [13] 绘制分子结构和过渡态虚频振动模式.

图 1 1- 丁烯(B1)、2- 丁烯(B2)、1- 乙基 -3- 甲基咪唑阳离子(EMIM⁺)的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of 1-butene(B1), 2-butene(B2) and 1-ethyl-3-methyl imidazolium (EMIM⁺)

2 结果与讨论

2.1 平衡态和过渡态几何构型

图 1 分别给出了丁烯异构反应途径上的反应物(1- 丁烯, 简记为 B1)、产物(2- 丁烯, 简记为 B2)和催化剂(1- 乙基 -3- 甲基咪唑阳离子, 简记为 EMIM⁺)的单分子结构模型, 图 2 为催化反应过程中的反应物(B1-EMIM⁺, B1 吸附在 EMIM⁺上形成的超分子)、产物(B2-EMIM⁺, B2 吸附在 EMIM⁺上形成的超分子)和过渡态(TS, 在反应过程中 Butene 与 EMIM⁺形成的位能面鞍点)的结构示意图. 从原子 1 到原子 6 为丁烯分子上的部分原子, 从原子 7 到原子 15 为 1- 乙基 -3- 甲基咪唑阳离子上的原子, H6 和 H7 两个氢原子在反应过程中发生较大的位置变化.

表 1 列出了分别用 B3LYP/6-31G^{**} 和 B3LYP/6-311 + + G^{**} 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. 可以看出, 在这两种计算水平上得到的结果非常接近, 键长一般相差 0.001 nm 以下, 仅 H6 和 H7 原子在非键联时的参数相差 0.01 nm, 键角偏差最大也只在 0.1°左右, 说明基组效应基本可以忽略. 因此, 下面的讨论主要根据 B3LYP/6-31G^{**} 结果进行. H6 和 H7 原子在反应过程中有较大的变化. 从 R_{C1-C2} 和 R_{C2-C3} 的参数值可清晰地确定单分子 B1 和 B2 的双键结构, 而通过吸附形成的超分子 B1-EMIM⁺ 和 B2-EMIM⁺ 键参数与相应的单分子相差不大, 说明丁烯与离子液分子在反应开始和反应结束时只是简单的物理吸附作用. 从物理意义上来看, EMIM⁺ 催化丁烯的双键异构化过程实际上是氢原子的迁移导致双键的迁移. 在反应开始时, R_{C3-H6} 为 0.1100 nm, R_{H7-C8} 为 0.1078 nm, 表明 H6 原子联在 B1 的 C3 原子上, H7 原子与 EMIM⁺ 上的 C8 原子键联, 到反应结束时

图 2 1- 丁烯(B1)、2- 丁烯(B2)与 1- 乙基 -3- 甲基咪唑阳离子(EMIM⁺)形成的超分子和过渡态结构(TS)

Fig. 2 Structure of transition state(TS) and supermolecule of 1-butene(B1), 2-butene(B2) with 1-ethyl-3-methyl imidazolium(EMIM⁺)

R_{C3-H6} 为 0.2586 nm, R_{H7-C8} 为 0.3871 nm, 说明 H6 与 C3 和 H7 与 C8 已不再键联. 实际上反应结束时, H7 原子迁移到丁烯分子的 C1 原子上, H6 原子迁移到 EMIM⁺ 的 C8 原子上, 从而实现了 EMIM⁺ 的催化作用. 在反应前后, EMIM⁺ 的骨架结构参数变化不大, 明显表现出催化剂的特征.

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 -1002.30 cm^{-1} (B3LYP/6-31G^{**}) 或 -952.67 cm^{-1} (B3LYP/6-311 + + G^{**}), 在两种不同基组上计算的振动模式参数比较接近, 说明基组效应不很强. 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 H7 移向链端的双键 C1 原子, H6 移向 EMIM⁺ 的 C8 原子, 这一结构变化是生成 2- 丁烯的方向, 另一方向则是生成 1- 丁烯的方向, 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. 这样, EMIM⁺ 催化丁烯双键异构化的反应将是一个基元反应, 离子液催化

图 3 过渡态的虚频振动模式

Fig. 3 Vibrational modes of transition state at imaginary frequency

表 1 反应物、过渡态和产物的几何构型参数

Table 1 Geometry parameters of reactants, transition state and products

	B1		EMIM ⁺		B1-EMIM ⁺		TS		B2-EMIM ⁺		B2	
	Method 1	Method 2	Method 1	Method 2	Method 1	Method 2	Method 1	Method 2	Method 1	Method 2	Method 1	Method 2
<i>r</i> _{C1-C2}	0. 1333	0. 1331	—	—	0. 1338	0. 1335	0. 1417	0. 1415	0. 1503	0. 1502	0. 1501	0. 1501
<i>r</i> _{C2-C3}	0. 1516	0. 1514	—	—	0. 1504	0. 1502	0. 1422	0. 1419	0. 1341	0. 1337	0. 1335	0. 1333
<i>r</i> _{C3-C4}	0. 1532	0. 1532	—	—	0. 1539	0. 1539	0. 1520	0. 1519	0. 1503	0. 1502	0. 1512	0. 1511
<i>r</i> _{C3-H5}	0. 1098	0. 1098	—	—	0. 1097	0. 1095	0. 1096	0. 1094	0. 1092	0. 1091	0. 1091	0. 1089
<i>r</i> _{C3-H6}	0. 1098	0. 1096	—	—	0. 1100	0. 1098	0. 1239	0. 1234	0. 2586	0. 2668	—	—
<i>r</i> _{C1-H7}	—	—	—	—	0. 2560	0. 2618	0. 1245	0. 1239	0. 1098	0. 1096	0. 1098	0. 1096
θ _{C1-C2-C3}	125. 36	125. 42	—	—	125. 68	125. 68	120. 41	120. 55	125. 48	125. 49	125. 17	125. 22
θ _{C2-C3-C4}	113. 26	113. 34	—	—	112. 23	112. 35	121. 18	121. 18	125. 49	125. 52	124. 98	125. 02
<i>r</i> _{H6-C8}	—	—	—	—	0. 4149	0. 4211	0. 1744	0. 1766	0. 1087	0. 1084	—	—
<i>r</i> _{H7-C8}	—	—	0. 1079	0. 1078	0. 1086	0. 1083	0. 1694	0. 1717	0. 3871	0. 3898	—	—
<i>r</i> _{C8-N9}	—	—	0. 1338	0. 1336	0. 1339	0. 1337	0. 1356	0. 1354	0. 1339	0. 1337	—	—
<i>r</i> _{N9-C10}	—	—	0. 1382	0. 1382	0. 1383	0. 1382	0. 1386	0. 1386	0. 1383	0. 1382	—	—
<i>r</i> _{C10-C11}	—	—	0. 1364	0. 1361	0. 1363	0. 1360	0. 1359	0. 1356	0. 1363	0. 1360	—	—
<i>r</i> _{C11-N12}	—	—	0. 1383	0. 1382	0. 1383	0. 1383	0. 1386	0. 1386	0. 1383	0. 1383	—	—
<i>r</i> _{C8-N12}	—	—	0. 1339	0. 1337	0. 1339	0. 1338	0. 1356	0. 1354	0. 1340	0. 1338	—	—
<i>r</i> _{N9-C13}	—	—	0. 1483	0. 1484	0. 1482	0. 1483	0. 1473	0. 1474	0. 1482	0. 1483	—	—
<i>r</i> _{C13-C14}	—	—	0. 1526	0. 1525	0. 1526	0. 1525	0. 1528	0. 1527	0. 1526	0. 1525	—	—
<i>r</i> _{N12-C15}	—	—	0. 1470	0. 1471	0. 1469	0. 1470	0. 1463	0. 1464	0. 1469	0. 1470	—	—
θ _{H6-C8-N9}	—	—	—	—	121. 55	126. 28	118. 46	118. 69	125. 92	125. 80	—	—
θ _{H7-C8-N9}	—	—	125. 54	125. 54	126. 12	125. 67	119. 90	119. 88	121. 70	122. 72	—	—
θ _{C8-N9-C10}	—	—	108. 33	108. 33	108. 55	108. 53	110. 72	110. 68	108. 58	107. 16	—	—
θ _{C10-C11-N12}	—	—	107. 09	107. 23	107. 00	107. 16	106. 64	106. 67	107. 00	107. 03	—	—
θ _{N9-C13-C14}	—	—	112. 33	112. 42	112. 37	112. 45	112. 71	112. 83	112. 36	112. 45	—	—
θ _{C8-N12-C15}	—	—	125. 88	125. 92	125. 45	125. 71	125. 34	125. 44	125. 50	125. 69	—	—

Method 1: B3LYP/6-31G⁺⁺, Method 2: B3LYP/6-311++G⁺⁺; bond length: *r*/nm, bond angle: θ / (°)

表 2 反应物、过渡态、产物的能量和零点能

Table 2 Energy and zero point energy of reactants, transition state and products

	B1	EMIM ⁺	B1-EMIM ⁺	TS	B2-EMIM ⁺	B2
<i>E</i> _{B3LYP/6-31G⁺⁺}	− 157. 229	− 344. 566	− 501. 807	− 501. 727	− 501. 813	− 157. 235
ZPE _{B3LYP/6-31G⁺⁺}	0. 108183	0. 169429	0. 278868	0. 271849	0. 278316	0. 107686
<i>E</i> _{B3LYP/6-311++G⁺⁺}	− 157. 266	− 344. 637	− 501. 914	− 501. 831	− 501. 919	− 157. 272
ZPE _{B3LYP/6-311++G⁺⁺}	0. 107469	0. 168391	0. 276966	0. 270182	0. 276437	0. 106942

E, ZPE: Hatree

丁烯双键异构化可能对简化生产工艺有重要意义。

2.2 反应位垒与内禀反应坐标途径

表 2 分别给出了用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G⁺⁺ 和 B3LYP/6-311++G⁺⁺ 方法计算得到的反应途径各驻点的总能量和零点能, 经过零点能校正后的 1- 丁烯双键异构化为 2- 丁烯的正反应位垒

为 192. 210 kJ · mol^{−1} (B3LYP/6-31G⁺⁺), 200. 198 kJ · mol^{−1} (B3LYP/6-311++G⁺⁺), 逆反应位垒为 208. 374 kJ · mol^{−1} (B3LYP/6-31G⁺⁺), 214. 459 kJ · mol^{−1} (B3LYP/6-311++G⁺⁺). 由于离子液的催化反应在室温以上进行, 因此, 依照通常的反应判据可知, 丁烯在 1- 乙基 -3- 甲基咪唑阳离子的催

图4 丁烯双键异构的内禀反应坐标途径

Fig. 4 The intrinsic reaction coordinate path of double bond isomerization of butene

(a) changes of the relative energy on the IRC path, (b) changes of the geometric parameters on the IRC path

化作用下发生双键异构是可以进行的。当然,体系中的阴离子会因为溶剂效应等其它方面对反应过程产生一定的影响。

图4给出了在B3LYP/6-31G**计算级别上从过渡态出发沿着IRC途径计算的反应位能曲线和主要键长参数变化曲线,对IRC途径两端的几何构型进行优化得到的构型参数和能量分别与B1-EMIM⁺和B2-EMIM⁺吻合,由此证实了优化得到的过渡态确为丁烯重排反应的过渡态,也进一步确定了EMIM⁺催化的丁烯双键异构反应是基元反应方式。硅铝分子筛催化的丁烯异构反应主要是酸性位起作用^[14],而构成离子液的每个EMIM⁺都对丁烯的双键异构反应有催化作用,这可能是离子液作为催化剂性能优越的地方。从IRC途径的键参数变化可以看出,C1-H7从远离到成键、C3-H6从成键到远离是质子的迁移,与此同时,C1-C2键从双键变为单键,C2-C3从单键变为双键,整个过程表现出双键异构和质子迁移的协同反应特征。由此可确定,1-乙基-3-甲基咪唑阳离子催化丁烯双键异构化的反应机理简单,主要是质子的迁移,其生产工艺将有可能比硅铝分子筛的催化过程更易于控制。

3 结论

用密度泛函方法研究离子液中1-乙基-3-甲基咪唑阳离子催化丁烯双键异构反应途径的计算结果表明,1-丁烯异构化为2-丁烯的位垒约为192 kJ·mol⁻¹,2-丁烯异构化为1-丁烯的位垒约为208

kJ·mol⁻¹,该反应可在室温或稍高于室温的条件下以基元反应的方式一步完成,1-乙基-3-甲基咪唑阳离子对于丁烯的双键异构化反应而言是一个较好的催化剂。

References

- Mann, B. E.; Guzman, M. H. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, **330**: 143
- Alireza, S.; Peters, C. J. *J. Supercrit. Fluids*, **2003**, **25**: 109
- Sekiguchi, K.; Atobe, M.; Fuchigami, T. *Electrochem. Commun.*, **2002**, **4**: 881
- Marczak, W.; Verevkin, S. P.; Heintz, A. *J. Solution Chem.*, **2003**, **32**: 519
- Vaher, M.; Koel, M.; Kaljurand, M. *J. Chromatography A*, **2002**, **979**: 27
- Mains, G. J.; Nantsis, E. A.; Carper, W. R. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 4371
- Morrow, T. I.; Maginn, E. J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 12807
- Turner, E. A.; Pye, C. C.; Singer, R. D. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 2277
- Canizares, P.; Carrero, A.; Sanchez, P. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, **190**: 93
- Zhao, D. B.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. Z. *Catal. Today*, **2002**, **74**: 157
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; et al. Gaussian 03, Revision B. 04, Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003
- Wang, H. X.; Pu, M. *Comput. Appl. Chem.*, **2003**, **20**: 354
[王海霞,蒲敏. 计算机与应用化学(*Jisuanji Yu Yingyong Huaxue*), **2003**, **20**: 354]
- Coleman, W. F.; Arumainayagam, C. R. *J. Chem. Edu.*, **1998**, **75**: 416
- Boronat, M.; Viruela, P.; Corma, A. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 982

DFT Studies on Reaction Mechanism of the Double Bond Isomerization of Butene Catalyzed by 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium of the Ionic Liquid*

Pu Min Liu Kun-Hui Li Hui-Ying Chen Biao-Hua

(Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reaction, Education Ministry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The geometries of reactant, product and transition state for the title reaction have been optimized using density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G** and B3LYP/6-311++G** levels. The equilibrium states and the transition state have been verified according to the number of imaginary frequency through vibrational analysis. The intrinsic reaction coordinates (IRC) have been traced, along which the changes of energies and geometric parameters have been analyzed. The computed results indicate that the present reaction is a one-step process, with the forward and reverse energy barriers being 192 and 208 kJ · mol⁻¹ at the level of B3LYP/6-31G**, respectively, which means that the reaction might proceed at or above room temperature.

Keywords: 1-ethyl-3-methyl-imidazolium, Ionic liquid, Butene, Double bond isomerization, Transition state, Density functional theory