ZSM-5 分子筛催化 1-己烯生成 *cis*-2-己烯的理论研究

李延锋¹ 朱吉钦¹ 刘 辉^{1,*} 贺 鹏¹ 王 鹏² 田辉平²

(¹北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

²中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 基于 54T 团簇模型, 采用 ONIOM 分层计算方法, 研究了 1-己烯在 ZSM-5 分子筛上进行顺式双键异构的反应机理. 计算结果表明, 1-己烯的顺式双键异构反应通过只有分子筛 Brønsted 酸部分起作用的机理进行. 首先, 1-己烯与分子筛的 Brønsted 酸性位形成 π 配位复合物. 接着, 酸质子发生迁移使 1-己烯的双键端基碳原子被质子化, 同时双键的另一碳原子与失去质子的 Brønsted 酸羟基的氧原子成键, 形成稳定的烷氧基中间体. 然后, 烷氧基中间体中的 C—O 共价键被打断, 同时 Brønsted 酸羟基的氧原子从 C₆H₁₃ 基团提取一个氢原子还原分子筛的酸性位, 并且生成 *cis*-2-己烯. 这一反应路径与借助于分子筛活性位的酸-碱双功能性质的反应路径是相互竞争的. 计算得到的表观活化能是 59.37 kJ·mol⁻¹, 该值与实验值非常接近. 这一结果合理解释了双键异构过程中的能量特征, 并且扩展了对分子筛活性位本质的理解.

关键词: ZSM-5; 活性位; 己烯; 密度泛函理论; 双键异构

中图分类号: O641

Theoretical Study of the Double-Bond Isomerization of 1-Hexene to *cis*-2-Hexene over ZSM-5 Zeolite

LI Yan-Feng¹ ZHU Ji-Qin¹ LIU Hui^{1,*} HE Peng¹ WANG Peng² TIAN Hui-Ping²

(¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China;

²Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: We investigated the double-bond isomerization reaction of 1-hexene to *cis*-2-hexene on the surface of ZSM-5 zeolite using density functional theory with a 54T cluster model simulating the local structures of zeolite materials. We found that the double-bond isomerization proceeded by a mechanism that did not involve the bifunctional (acid-base) nature of the zeolite active sites but exclusively involved the Brønsted acid sites. According to this mechanism, 1-hexene is the first physically adsorbed onto the zeolite acid site resulting in the formation of a π -complex, and then the acidic proton of the zeolite transfers to a carbon atom of the double bond of the physisorbed 1-hexene. The other carbon atom of the double bond of the physisorbed 1-hexene bonds with the Brønsted host oxygen and yields a stable alkoxy intermediate. Thereafter, the Brønsted host oxygen abstracts a hydrogen atom from the C₆H₁₃ fragment and the C—O bond of the alkoxy intermediate is broken, which restores the zeolite active site and yields physisorbed *cis*-2-hexene. The proposed reaction pathway competes with the bifunctional pathway. The rate-determining step is the decomposition of the alkoxy intermediate with an activation energy of 134.64 kJ·mol⁻¹. The calculated apparent activation energy for the isomerization reaction is 59.37 kJ·mol⁻¹, which is in good agreement with the reported experimental value. These results well explain the energetic aspects during the double-bond isomerization and extend the understanding of the nature of zeolite active sites.

Received: January 6, 2011; Revised: February 8, 2011; Published on Web: April 1, 2011.

* Corresponding author. Email: hliu@mail.buct.edu.cn; Tel: +86-10-64433695.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB732301).

国家重点基础研究发展计划项目(973) (2010CB732301)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: ZSM-5; Active site; Hexene; Density functional theory; Double-bond isomerization

1 引言

ZSM-5 分子筛因具有独特的表面酸性, 特有的孔道结构和孔径尺寸以及良好的择形催化性能, 已经成为化学工业中必不可少的固体酸催化剂之一.^{1,2} 作为分子筛的一个重要性质, Brønsted 酸是由分子筛骨架上的正四价的硅原子被正三价的铝原子取代而引入的一个负电荷(AlO_4^-)以及平衡该负电荷的质子 H^+ 所引起的. 通常认为, 各种酸催化反应都是在分子筛的 Brønsted 酸性位附近借助于分子筛活性位的酸-碱双功能性得以进行, 即借助于 Brønsted 酸部分和与其相邻的碱性骨架氧部分的共同作用得以进行. 其中分子筛的 Brønsted 酸部分起到了提供质子的作用, 而它的相邻碱性氧部分起到了稳定质子化中间体或者抽取质子的作用.³ 由于酸性位质子是分子筛具有催化活性的根本原因, 因此理解分子筛的酸性位是如何发生催化反应的对于分子筛催化特性的研究以及新型分子筛催化剂的设计和开发具有重要的科学意义.

考虑到烯烃双键异构的重要性、⁴ 长链烯烃的复杂性⁵ 以及烯烃质子化是典型的借助于分子筛活性位的酸-碱双功能进行的反应,⁶ 本文将研究在 ZSM-5 分子筛上进行的 1-己烯双键异构反应. 研究人员对该反应进行了大量的实验研究,^{4,7-13} 但对于反应的中间体和基元步骤仍然存在着争议. Lechert⁷ 和 Bezouhanovax⁸ 等采用红外光谱(IR)方法提出 1-己烯双键异构反应中有碳正离子中间体的形成. Campbell¹⁰ 和 Pines¹¹ 等发现, 1-己烯通过吸附的碳正离子的去质子化生成 2-己烯. 但是 Burwell 等¹² 认为烯烃双键异构通过没有形成碳正离子的机理进行, 且 Brouwer 等¹³ 揭示了烯烃双键异构通过协同反应机理进行. 另外 Brønsted 酸性位和烯烃相互作用的核磁共振(NMR)和傅里叶变换红外(FTIR)光谱研究证实了异构过程中有共价的烷氧基物种形成.^{14,15} 为了解释这些不同的实验现象, 研究人员进行了大量的理论研究.¹⁶⁻²¹ Pu 等¹⁶⁻¹⁸ 揭示了反应通过协同机理进行, 并不存在烷氧基物种. 但是 Benco 等¹⁹ 借助于分子动力学模拟在 IR 谱图中没有发现质子化物种的存在, 并认为应该重点研究烷氧基物种. Bhan 等²⁰ 在烯烃分子筛催化机理的研究中证实了烷氧基中间体的形成. 而且, 在以前的研究中,²¹ 我们发现反应借助分子筛活性位的酸-碱双功能性得以进行,

且有共价烷氧基中间体的形成. 另外, Boronat 等²² 认为, 反应中间体是共价烷氧基还是自由的碳正离子依赖于 Brønsted 酸性位的位置和局部结构. 由此可知, 该反应在实验和理论方面存在的这些争议仍需要进一步的研究.

由于分子筛的晶胞通常都含有成百上千个原子, 目前的计算条件尚不能对分子筛单晶胞直接进行量子化学计算. 考虑到分子筛上发生的吸附和反应主要是酸性位附近的原子, 因此人们在处理分子筛体系时通常采用簇模型的方法, 以分子筛活性位的结构代替分子筛. 近来发展的多种方法联用的策略, 特别是 ONIOM²³⁻²⁶ 方法, 为大分子体系的精确计算提供了可能, 同时大大节省了计算时间, 已成功用于分子筛体系结构特征及反应机理的研究. 因此本文通过量子化学的 ONIOM 理论计算方法来研究 1-己烯在 ZSM-5 分子筛上进行顺式双键异构的反应机理, 并结合实验结果对反应机理进行解释.

2 计算模型和方法

本文采用了包含骨架结构效应的位于 ZSM-5 分子筛十元环主孔道中的 54T 簇模型来模拟 ZSM-5 分子筛的局部结构, 如图 1 所示. 模型根据 ONIOM2 方法分为两层: 内层活性区间是 3T 区域, 包含分子筛活性位的 Brønsted 酸部分和与其相邻的碱性骨架氧部分, 从而考虑了分子筛活性位的酸-碱双功能性; 而其余部分被归为外层来处理. 在 54T 簇模型中, 位于直孔道中的 T11 位置的硅原子被铝原子所取代, 模型最外层的骨架 O 原子都用 H 原子代替, 用来饱和因截取骨架所形成的悬断键, 同时固定 Si-H 键长为 0.150 nm, 其方向与先前的 Si-O 键方向一致.

图1 54T簇模型的几何构型

Fig. 1 Geometrical structure of 54T cluster

为了验证 54T 簇模型的可行性, 我们对其执行了振动频率分析. 计算的酸性 H—O 键的伸缩振动频率是 3623 cm^{-1} , 与实验值 ($3610\text{--}3623\text{ cm}^{-1}$)^{8,27–29} 一致. 而且, 54T 簇模型的优化结构参数与以前报道的理论计算参数^{23,30}和 X 射线衍射(XRD)研究的晶体结构参数³¹接近. 因此用 54T 簇模型代表 ZSM-5 分子筛的真实结构是可行的.

利用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP^{32,33}混合泛函在 6-31G(*d, p*)基组水平上计算内层活性区域和吸附分子中所有原子的全电子. 先前研究已经表明 UFF 能够较好地描述吸附分子与分子筛骨架之间的相互作用,^{34–36} 同时一些文献也指出 ONIOM 方法采用 DFT/B3LYP 与 UFF 组合, 计算的分子筛对有机分子的吸附能与实验值接近, 而且能够较好地描述分子筛体系中的反应特征.^{36–38} 因此, 分子筛的外层骨架采用 UFF 分子力场来处理, 既减少了计算时间同时

又可以考虑环境对吸附分子的影响. 为避免边界效应, 内层与外层之间采用氢原子连接, 各层计算均为电中性. 为了保持分子筛骨架结构不发生结构畸变, 对模型结构的内层活性区域(3T 簇和吸附物)进行全优化, 将扩展的骨架原子固定在其晶体结构的位置上. 在优化后的结构上进行振动频率分析, 根据振动分析得到的虚频数目和振动模式对平衡态和过渡态进行确认. 为了更好地与实验值比较, 振动频率用 0.9614³⁹ 的校正因子进行校正. 为了提高计算精度, 在优化后的结构上采用 ONIOM(MP2/6-31+G(*d, p*):UFF)方法重新计算了系统能量. 所有的相互作用能经过基组重叠误差(BSSE)和零点能(ZPE)校正. 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⁴⁰完成.

图2 复合物 A₁ 和 A₂ 的几何构型

Fig.2 Geometrical structures of complexes A₁ and A₂

3 结果与讨论

3.1 1-己烯和 *cis*-2-己烯在 ZSM-5 分子筛上的吸附

采用 ONIOM(B3LYP/6-31G(*d,p*):UFF) 分层计算方法, 分别优化得到了 1-己烯和 *cis*-2-己烯在 ZSM-5 分子筛主孔道中的吸附态复合物 A₁ 和 A₂ 的稳定结构, 其示意图见图 2. 表 1 列出了 1-己烯、*cis*-2-己烯、54T 簇模型以及吸附复合物 A₁ 和 A₂ 的主要几何构型参数以及 Mulliken 电荷.

由图 2 和表 1 可以看出, 在复合物 A₁ 和 A₂ 中, 酸性位质子都位于 C=C 双键的正下方, 且酸性位质子与 C=C 键的两个 C 原子的距离相近, 这表明二者相互作用形成了 π 配位复合物. 实验中通过红外光谱已经观测到这种 π 配位吸附的作用.^{8,13} 此外, 由表 1 可知, 吸附前后的几何构型参数和功能原子的 Mulliken 电荷的变化都很小, 这也表明了 1-己烯和 *cis*-2-己烯吸附过程中只涉及相互作用非常弱的物理吸附.

在 π 配位吸附过程中, 只有 C=C 双键和酸性中心 O—H 键伸长了 0.00100 nm, 表明 π 配位吸附略微削弱了 C=C 双键和 O—H 键. 振动频率分析表明, 独立的 1-己烯和 *cis*-2-己烯中 C=C 双键的伸缩振动频率分别是 1662 和 1679 cm⁻¹, 复合物 A₁ 和 A₂ 中 C=C 双键的伸缩振动频率分别是 1636 和 1653

cm⁻¹, 复合物 A₁ 和 A₂ 中酸性中心 O—H 键的伸缩振动频率分别是 3342 和 3329 cm⁻¹. 这些频率的变化也反映了 π 配位复合物的形成.^{7,19} 此外, 复合物 A₁ 中 C=C 双键的伸缩振动频率与实验值 (1620–1650 cm⁻¹)⁷ 一致, 酸性中心 O—H 键的伸缩振动频率也与实验值 (约 3310 cm⁻¹)⁴¹ 一致. 这进一步表明簇模型和计算方法的选择适合描述该反应体系.

3.2 双键异构机理

众所周知, 酸性分子筛催化剂上进行烃类转化反应的第一步是基质分子的质子化.⁴² 因此, 我们以复合物 A₁ 的几何构型为依据优化得到了 1-己烯被质子化的过渡态 TS1 的几何构型以及生成的烷氧基中间体 A₃ 的几何构型. 图 3 分别给出了 1-己烯双键异构反应途径上过渡态和中间体的优化几何构型. 表 2 列出了优化得到的过渡态和中间体的主要几何构型参数、键振动频率以及 Mulliken 电荷.

由图 3 和表 2 可以看出, 在过渡态 TS1 中 1-己烯被质子化的趋势非常明显. O7—H6 键 (0.17629 nm) 已经断裂, 酸性位质子 H6 开始向双键端基碳原子 C1 迁移, 同时, C2 原子也趋向于和 Brønsted 酸部分的 O7 原子成键. 这一基元步骤表明, 在 1-己烯被活化的过程中, 只有 ZSM-5 分子筛的 Brønsted 酸部分起作用, 而与其相邻的碱性氧原子 O8 没有起作用. 这与通常认为的分子筛的 Brønsted 酸部分 O7 提供

表 1 1-己烯、*cis*-2-己烯、54T 簇模型以及复合物 A₁ 和 A₂ 的主要几何构型参数、键振动频率以及 Mulliken 电荷

Table 1 Main geometrical parameters, bond vibrational frequencies and Mulliken charges of 1-hexene, *cis*-2-hexene, 54T cluster, and complexes

	1-hexene	<i>cis</i> -2-hexene	54T	A ₁	A ₂
<i>r</i> (C1—C2)/nm	0.13330	0.15029		0.13408	0.15021
<i>r</i> (C2—C3)/nm	0.15037	0.13383		0.15056	0.13454
<i>r</i> (C1—H6)/nm				0.23032	
<i>r</i> (C2—H5)/nm					0.23949
<i>r</i> (C2—H6)/nm				0.26151	
<i>r</i> (C3—H5)/nm					0.24636
θ (C1—C2—C3)/(°)	125.4	128.0		127.2	128.0
<i>r</i> (H5—O7)/nm					0.09872
<i>r</i> (H6—O7)/nm			0.09790	0.09862	
<i>r</i> (Si9—O7)/nm			0.16960	0.16916	0.16914
<i>r</i> (O7—Al11)/nm			0.18669	0.18644	0.18642
θ (O7—Al11—O8)/(°)			86.6	90.3	90.1
θ (Si9—O7—Al11)/(°)			126.6	127.2	127.1
$\nu_{\text{O-H}}/\text{cm}^{-1}$			3623	3342	3329
$\nu_{\text{C=C}}/\text{cm}^{-1}$	1662	1679		1636	1653
ν_{C1}/e	-0.245			-0.296	
ν_{C2}/e	-0.021	-0.070		-0.041	-0.114
ν_{C3}/e		-0.061			-0.090
ν_{proton}/e			0.386	0.377	0.377

质子, 而它的相邻碱性氧部分 O8 稳定质子化中间体的认识不同. 由此, 也可以看出本文的过渡态在较小的分子筛孔道空间中就可以生成. 另外, TS1 中 C_6H_{13} 基团的结构参数与碳正离子的结构参数接近. C1—C2 键的键长从双键键长的 0.13408 nm 拉长到介于单键和双键之间的 0.14177 nm, 而相邻的 C2—C3 键的键长缩短到 0.14607 nm, C1—C2—C3 键角接近于 120° , 这些参数都接近于文献中报道的碳正离子的对应参数.⁴³ 计算的 C1—C2 键的伸缩振动频率是 1502 cm^{-1} , 也与实验中报道的 C=C 双键被质子化后形成的碳正离子中对应 C—C 键的伸缩振动频率 (1515 和 1510 cm^{-1})^{7,8} 一致. 而且, Mulliken 布居分析指出, C_6H_{13} 基团总的正电荷 ($+0.739e$) 主要位于 C2 和 H6 原子上, 而 TS1 中的负电荷主要分布在 54T 簇模型的 O7 和 O8 原子上. H6 原子的电荷 ($+0.280e$) 介于与碳原子成键的氢原子的电荷 (约为 $+0.132e$) 和吸附复合物 A_1 中酸质子的电荷 ($+0.377e$) 之间. 因此, 上述的结构和电荷分析表明过渡态 TS1 具有高度的离子特征.

借助于过渡态 TS1 的结构, 我们对烷氧基中间体 A_3 的形成和结构进行分析. 由于质子化的 1-己烯不能以碳正离子形式稳定存在, 而且失去酸质子的

分子筛会产生负电荷, 因此碳正离子很快转化为一个稳定的、共价束缚到分子筛骨架氧原子上的烷氧基中间体 A_3 . 实验中通过 NMR 和 FTIR 已经发现了分子筛催化的烯烃反应中有烷氧基中间体的存在.^{14,15} C2 原子与 O7 原子的距离变化 (从 0.27191 到 0.15283 nm) 证实了这一结论. 也就是说, C_6H_{13} 基团中的 C2 原子是与 ZSM-5 分子筛中的 Brønsted 酸羟基中的氧原子 O7 成键, 而不是与通常认为的相邻的碱性氧原子 O8 成键. 由图 3 和表 2 可以看出, 在 A_3 中, C2—O7 键的键长为 0.15283 nm, 已接近酯或醇中 C—O 共价键的长度, 所有 C—C 键的键长相近, 都在 0.15154—0.15379 nm 范围内, C2 原子的几何构型也类似于共价碳四面体的几何构型. 而且, C_6H_{13} 基团相对较低的总的正电荷 ($+0.460e$)、C2 原子的电荷 ($+0.172e$) 以及 C1 和 C3 原子的电荷 (分别为 $-0.348e$ 和 $-0.204e$) 都与酯或醇中对应的电荷接近. 这表明 A_3 显示出经典的共价有机化合物的特征. 此外, A_3 的形成也伴随着分子筛簇模型较大的结构变化, 最明显的是与 C_6H_{13} 基团成键的 O7 原子附近的结构变化. 为了容纳较大体积的 C_6H_{13} 基团, O7—Al11—O8 键角增加了 5.2° , 同时, Si9—O7 和 O7—Al11 键的键长分别增加了 0.00899 和 0.01039

图3 过渡态 TS1 和 TS2 以及烷氧基中间体 A_3 的几何构型

Fig.3 Geometrical structures of transition states (TS1 and TS2) and alkoxy intermediate (A_3)

表2 过渡态 TS1 和 TS2 以及烷氧基中间体 A₃ 的主要结构参数、键振动频率和 Mulliken 电荷
Table 2 Main geometrical parameters, bond vibrational frequencies, and Mulliken charges of transition states (TS1 and TS2) and alkoxy intermediate (A₃)

	TS1	A ₃	TS2
$r(\text{C1}-\text{C2})/\text{nm}$	0.14177	0.15154	0.14624
$r(\text{C2}-\text{C3})/\text{nm}$	0.14607	0.15275	0.14127
$r(\text{C1}-\text{H6})/\text{nm}$	0.11650	0.10824	
$r(\text{C3}-\text{H5})/\text{nm}$		0.10901	0.11439
$r(\text{C2}-\text{O7})/\text{nm}$	0.27191	0.15283	0.26735
$\theta(\text{C1}-\text{C2}-\text{C3})/(\circ)$	124.7	118.3	125.1
$\theta(\text{C2}-\text{C3}-\text{C4})/(\circ)$	106.4	112.4	119.6
$r(\text{H5}-\text{O7})/\text{nm}$			0.19982
$r(\text{H6}-\text{O7})/\text{nm}$	0.17629		
$r(\text{Si9}-\text{O7})/\text{nm}$	0.16271	0.17170	0.16221
$r(\text{O7}-\text{Al11})/\text{nm}$	0.17703	0.18742	0.17572
$\theta(\text{O7}-\text{Al11}-\text{O8})/(\circ)$	95.4	100.6	95.1
$\nu_{\text{C1}-\text{C2}}/\text{cm}^{-1}$	1502		
$\nu_{\text{C2}-\text{C3}}/\text{cm}^{-1}$			1525
q_{proton}/e	0.280		0.286

nm. 上述分析反映了 C2 原子和 O7 原子之间存在强的相互作用, 也证实了中间体 A₃ 是非常稳定的烷氧基物种.

基于 A₃ 的几何构型, 优化得到了其分解生成复合物 A₂ 的过渡态 TS2 的几何构型. 图 3 中给出了过渡态 TS2 的优化几何构型. 计算结果表明, 过渡态 TS2 具有与 TS1 相似的几何构型和电荷分布特征. 几何构型特征主要表现在 C₆H₁₃ 基团的去质子化趋势以及 C2—O7 键的伸长. C3 原子与 H5 原子的距离从 0.10901 nm 增加到 0.11439 nm, 同时 C2 原子与 O7 原子的距离从 0.15283 nm 增加到 0.26735 nm. 另外, C2—C3 键的键长从 C—C 单键的长度(0.15275 nm)缩短到介于单键和双键之间的长度(0.14127 nm), 而 H5 原子与 O7 原子的距离缩短到 0.19982 nm. 电荷分布特征表现在 C₆H₁₃ 基团总的 Mulliken 正电荷(+0.791e)主要位于 C2 和 H5 原子上. H5 原子的电荷(+0.286e)介于与碳原子成键的氢原子的电荷(约为 +0.147e)和吸附复合物 A₂ 中酸质子的电荷(+0.377e)之间.

随着反应继续进行, 反应初期与 H6 原子形成 Brønsted 酸羟基的 O7 原子从 C₆H₁₃ 基团的 C3 原子上提取一个氢原子 H5, 从而恢复分子筛的酸性位. 同时, C2—O7 键被彻底打断, C2—C3 键缩短到 C=C 双键的长度(0.13454 nm), 从而生成 π 配位吸附的 *cis*-2-己烯. 这样 1-己烯完成了顺式双键异构反应.

3.3 过渡态的振动分析与内禀反应途径

为辨识过渡态 TS1 和 TS2 的振动模式, 我们对其执行了频率计算. 由于采取固定边界条件进行优化, 振动分析表明 TS1 和 TS2 的力常数矩阵有不只一个负的本征值. 但是通过观察各个虚频振动模式的动画演示, 可以判定 TS1 和 TS2 分别只有一个与己烯和酸性位相关的负的本征值, 相应的振动虚频分别为 349i 和 422i cm⁻¹. 对于 TS1 来说, 该虚频振动模式主要表现为 H6 原子在 C1 原子和 O7 原子之间的伸缩振动. 当 H6 原子移向 C1 原子时, C2 原子向 O7 原子靠近, 同时 C1—C2 键也随之伸长, 而当 H6 原子向相反的方向移动时, 则恢复分子筛的酸性位, 同时 C2 原子远离 O7 原子, C1—C2 键也随之缩短. 由此可知, TS1 对应的反应物和产物分别是 A₁ 和 A₃. 这一结果肯定了优化得到的 TS1 为 1-己烯顺式双键异构反应的过渡态之一. 对于 TS2 来说, 该虚频振动模式主要表现为 H5 原子在 C3 原子和 O7 原子之间的伸缩振动. 当 H5 原子移向 C3 原子时, C2 原子向 O7 原子靠近, 同时 C2—C3 键也随之伸长, 而当 H5 原子向相反的方向移动时, 则恢复分子筛的酸性位, 同时 C2 原子远离 O7 原子, C2—C3 键也随之缩短. 可见, TS2 对应的反应物和产物分别是 A₃ 和 A₂. 这一结果证实了优化得到的 TS2 为 1-己烯顺式双键异构反应的另一个过渡态.

为了进一步确认反应路径以及更加具体地解释反应机理, 我们以 0.05 amu^{1/2}·bohr 的步长对 TS1 和 TS2 分别执行了 60 步的 IRC 计算. 图 4A 和图 4B 分别给出了从 TS1 和 TS2 出发沿着 IRC 主要的原子间间距变化曲线. 从图 4A 可以看出, 随着反应向产物方向的进行, H6—O7 键被拉长直到键的断裂, 而 C1—H6 距离逐渐缩短到 C—H 共价键的长度, 表明 1-己烯被从分子筛迁移的酸质子 H6 的质子化. 与此同时, C2—O7 距离逐渐缩短以致形成共价键, 而 C1—C2 键被拉长到 C—C 单键的长度, 这表明 1-己烯的质子化伴随着中间体 A₃ 的形成. 从图 4B 可以明显看出, 随着反应向产物方向的进行, C3—H5 键被拉长直到断裂, 而 H5—O7 距离缩短到 O—H 共价键的长度, 从而使分子筛的酸性位被还原. 同时, C2—O7 键被拉长直到断裂, 而 C2—C3 键缩短到 C=C 键的长度. 也就是说, 氢原子 H5 的迁移还原了分子筛的酸性位, 而 C₆H₁₃ 基团的去质子化生成了产物 *cis*-2-己烯. 以上分析进一步证实了 TS1 和 TS2 是 1-己烯顺式双键异构反应的过渡态.

3.4 反应位垒

图4 1-己烯顺式双键异构反应的沿反应坐标的主要原子间间距的变化

Fig.4 Changes of the main interatomic distances as functions of the reaction coordinate for the double-bond isomerization of 1-hexene to *cis*-2-hexene (A) TS1, (B) TS2

图5是1-己烯在ZSM-5分子筛上进行顺式双键异构反应的经过BSSE和ZPE校正之后的能量剖面图。从图5中可以看出,1-己烯和*cis*-2-己烯吸附到分子筛54T簇模型上的吸附能分别是55.65和56.32 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于 A_3 分解时C2—O7共价键的断裂要求较高的能量,因此反应的速率控制步骤是 A_3 经过TS2生成产物的基元反应。反应的真实活化能也就是TS2与 A_3 之间的能量差(134.64 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),该值与文献中报道的借助于分子筛活性位的酸-碱双功能性质进行反应的真实活化能(129.37 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)²¹非常接近,略高于在本文计算水平下利用分子筛活性位的酸-碱双功能性质进行反应的真实活化能(123.97 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。反应的表现活化能是TS1与独立的54T簇模型和1-己烯的能量差(59.37 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),该值略高于在本文计算水平下利用分子筛活性位的酸-碱双功能性质进行反应的表现活化能(52.43 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),并且与文献中报道的实验值(55.98 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁴⁴非常接近。反应能垒的一致证实了本文提出的反应路径是可行的且有竞争的。同时,本文提出

图5 1-己烯异构为*cis*-2-己烯的能量剖面图
Fig.5 Potential energy profile for the conversion of 1-hexene to *cis*-2-hexene

的反应路径的表现活化能和真实活化能都略高于借助于分子筛活性位的酸-碱双功能性质的反应路径的对应活化能,这表明借助于分子筛活性位的酸-碱双功能性质的反应路径优先进行。

4 结论

基于包含骨架结构效应的54T簇模型,利用量子化学计算方法,优化反应基态势能面的反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型,并根据振动频率分析得到的虚频数目和振动模式确认平衡态和过渡态,计算反应的活化能,据此研究了1-己烯在ZSM-5分子筛上进行双键异构生成*cis*-2-己烯的反应机理。

计算结果表明,1-己烯的顺式双键异构反应通过ZSM-5分子筛Brønsted酸羟基氧原子上烷氧基物种的形成和分解得以进行。首先,1-己烯与ZSM-5分子筛的Brønsted酸性位形成 π 配位复合物。接着,ZSM-5分子筛Brønsted酸中心发生质子迁移使1-己烯的双键端基碳原子被质子化,同时双键的另一碳原子与失去质子的Brønsted酸羟基的氧原子成键,形成稳定的烷氧基中间体。然后,烷氧基中间体中的C—O共价键被打断,同时Brønsted酸羟基的氧原子从 C_6H_{13} 基团提取一个氢原子还原分子筛的酸性位,并且生成*cis*-2-己烯。与通常认为的酸催化反应借助分子筛活性位的酸-碱双功能性质得以进行的机理相比,本机理中只有分子筛的Brønsted酸部分起作用。

计算得到1-己烯和*cis*-2-己烯在ZSM-5分子筛上形成 π 配位复合物的吸附能分别是55.65和56.32 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。反应的速率控制步骤是烷氧基中间体的分解反应,需要134.64 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能。该值非常

接近且略高于文献中报道的借助于分子筛活性位的酸-碱双功能性质进行该反应的真实活化能垒. 计算的表观活化能是 $59.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该值略高于文献中报道的利用分子筛活性位的酸-碱双功能性质进行反应的表观活化能, 并且与文献中报道的实验值非常接近. 这一结果证实了只有分子筛 Brønsted 酸部分起作用的反应路径是可行的且有竞争的, 并且借助于分子筛活性位的酸-碱双功能性质的反应路径是优先进行的.

由于本文提出的反应路径只有分子筛的 Brønsted 酸部分起作用, 因此, 与借助分子筛活性位的酸-碱双功能性质的反应路径相比, 本文提出的反应路径在较小空间结构的分子筛孔道中就可以发生, 而借助分子筛活性位酸-碱双功能性质的反应路径则需要较大的分子筛孔道空间以容纳过渡态结构. 因此, 采取使分子筛孔道的空间结构减小的改性方法可以使反应倾向于按照本文提出的只有分子筛 Brønsted 酸部分起作用的机理进行.

References

- (1) Wang, W. L.; Liu, B. J.; Zeng, X. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 2102. [王文兰, 刘百军, 曾贤君. 物理化学学报, **2008**, *24*, 2102.]
- (2) Vermeiren, W.; Gilson, J. P. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1131.
- (3) Kazansky, V. B. *Accounts Chem. Res.* **1991**, *24*, 379.
- (4) Perez-Luna, M.; Cosultchi, A.; Toledo-Antonio, J. A.; Diaz-Garcia, L. *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 290.
- (5) Song, Y.; Bai, J.; Wu, Z. H.; Zhai, Y. C.; Xu, L. Y. *Nat. Gas Chem. Ind.* **2005**, *30*, 1. [宋毅, 白杰, 吴治华, 翟玉春, 徐龙侠. 天然气化工, **2005**, *30*, 1.]
- (6) Zheng, A.; Wang, L.; Chen, L.; Yue, Y.; Ye, C.; Lu, X.; Deng, F. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 231.
- (7) Lechert, H.; Dimitrov, C.; Bezuhanova, C.; Nenova, V. *J. Catal.* **1983**, *80*, 457.
- (8) Bezouhanova, C.; Lechert, H.; Taralanska, G.; Meyer, A. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1989**, *40*, 209.
- (9) Abbot, J.; Corma, A.; Wojciechowski, B. W. *J. Catal.* **1985**, *92*, 398.
- (10) Campbell, I. M. *Catalysis at Surfaces*, 1st ed.; Chapman and Hall: New York, 1988; pp 174–178.
- (11) Pines, H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, 1st ed.; Academic Press: New York, 1981; pp 29–33.
- (12) Burwell, R. L.; Shim, K. C.; Rowlinson, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5142.
- (13) Brouwer, D. M. *J. Catal.* **1962**, *1*, 22.
- (14) Haw, J. F.; Richardson, B. R.; Oshiro, I. S.; Lazo, N. D.; Speed, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2052.
- (15) Kondo, J. N.; Wakabayashi, F.; Domen, K. *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 215.
- (16) Pu, M.; Li, Z. H.; Zhai, S. R.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *146*, 737.
- (17) Pu, M.; Li, Z. H.; Gong, Y. J.; Wu, D.; Sun, Y. H. *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, *22*, 955.
- (18) Li, H. Y.; Pu, M.; Chen, B. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, *21*, 898. [李会英, 蒲敏, 陈标华. 物理化学学报, **2005**, *21*, 898.]
- (19) Benco, L.; Demuth, T.; Hafner, J.; Hutschka, F.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **2002**, *205*, 147.
- (20) Bhan, A.; Joshi, Y. V.; Delgass, W. N.; Thomson, K. T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10476.
- (21) Li, Y. F.; He, P.; Zhu, J. Q.; Liu, H.; Shao, Q.; Tian, H. P. *J. Mol. Struct.-Theochem* **2010**, *940*, 135.
- (22) Boronat, M.; Viruela, P. M.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3300.
- (23) Namuangruk, S.; Khongpracha, P.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25950.
- (24) Zheng, A.; Chen, L.; Yang, J.; Zhang, M.; Su, Y.; Yue, Y.; Ye, C.; Deng, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24273.
- (25) Zheng, A.; Chen, L.; Yang, J.; Yue, Y.; Ye, C.; Lu, X.; Deng, F. *Chem. Commun.* **2005**, 2474.
- (26) Zheng, A.; Liu, S. B.; Deng, F. *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, *121*, 158.
- (27) Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Weitkamp, J.; Beyer, H. K. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 353.
- (28) Mortier, W. J.; Sauer, J.; Lercher, J. A.; Noller, H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 905.
- (29) Trombetta, M.; Armaroli, T.; Alejandre, A. G.; Solis, J. R.; Busca, G. *Appl. Catal. A-Gen.* **2000**, *192*, 125.
- (30) Lomratsiri, J.; Probst, M.; Limtrakul, J. *J. Mol. Graphics Modell.* **2006**, *25*, 219.
- (31) Lermer, H.; Draeger, M.; Steffen, J.; Unger, K. K. *Zeolites* **1985**, *5*, 131.
- (32) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (33) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (34) Pantu, P.; Pabchanda, S.; Limtrakul, J. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1901.
- (35) Bobuatong, K.; Limtrakul, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *253*, 49.
- (36) Kasuriya, S.; Namuangruk, S.; Treesukol, P.; Tirtowidjojo, M.; Limtrakul, J. *J. Catal.* **2003**, *219*, 320.
- (37) Panjan, W.; Limtrakul, J. *J. Mol. Struct.* **2003**, *654*, 35.
- (38) Namuangruk, S.; Tantanak, D.; Limtrakul, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *256*, 113.
- (39) Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- (40) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03*, Revision D. 01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (41) Föttinger, K.; Kinger, G.; Vinek, H. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *249*, 205.
- (42) Krossner, M.; Sauer, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6199.
- (43) Viruela-Martin, P.; Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13713.
- (44) Clark, M. C.; Subramaniam, B. *AIChE J.* **1999**, *45*, 1559.