论文

H- β 和H-MOR分子筛催化甲苯与叔丁醇叔丁基化反应机理: QM/MM研究

李玲玲^{1*}, 陈韧¹, 余珊¹, 聂小娃^{2*}, 宋春山², 郭新闻²

1. 辽宁省本溪低品位非伴生铁矿优化应用重点实验室; 辽宁科技学院冶金工程学院, 本溪 117004

2. 精细化工国家重点实验室, PSU-DUT联合能源研究中心; 大连理工大学化工学院, 大连 116024

*通讯作者, E-mail: linglinglidlut@163.com; niexiaowa@dlut.edu.cn

收稿日期: 2019-12-13; 接受日期: 2020-02-17; 网络版发表日期: 2020-03-04

辽宁省自然科学基金(编号: 2019-MS-175, 20170540476, 2019-ZD-0519)、辽宁省百千万人才、辽宁省教育厅科学研究一般项目基金(编号: L2019lkyqn-03)和国家自然科学基金(编号: 51704150)资助项目

摘要 本文采用分层计算(own-*N*-layered integrated molecular orbit+molecular mechanics, ONIOM)和密度泛函理论(DFT)组合的方法, 系统地研究了H- β 和H-MOR催化甲苯与叔丁醇叔丁基化反应机理。依据结构参数分析和相对自由能结果, 考察了沿叔丁基化路径的共吸附复合物和过渡态结构的稳定性, 对比研究了分子筛的催化性能。在116T ONIOM2模型中, H-MOR催化甲苯叔丁基化反应的自由能垒更低, 证明其催化活性比H- β 更好。随着温度从298 K升高为453 K, 两种催化剂催化甲苯叔丁基化反应的能垒都降低, 说明温度对促进甲苯转化有重要作用。与3-叔丁基甲苯相比, H- β 和H-MOR分子筛通过形成更稳定的C4-过渡态结构可以获得非常高的4-叔丁基甲苯选择性。相对反应速率常数的计算结果也表明, 4-叔丁基甲苯为动力学优先生成产物, 并且发现H- β 对C4位的选择性比H-MOR更高。

关键词 甲苯, 叔丁基化反应机理, 分子筛, 理论计算

1 引言

亲电芳香取代叔丁基化反应在精细化工合成和石油化工生产中有着广泛的应用。甲苯叔丁基化生成的4-叔丁基甲苯(4-TBT)进一步氧化制备的4-叔丁基苯甲酸和4-叔丁基苯甲醛可以用来生产稳定剂、芳香剂、药品以及聚合调和剂等^[1,2]。传统的叔丁基化反应的催化剂为氯化铝、溴化铝、氯化锌、HF和H₂SO₄等, 但这些催化剂具有对环境污染严重、难再生、对设备有腐蚀性等缺点^[3]。因此, 环境友好又可再生的催

化剂在叔丁基化反应中的应用逐渐被关注。

分子筛是一种具有择形性、酸碱性可调变、可再生和绿色环保的固体酸催化剂, 已经被广泛应用到甲基化、乙基化和异丙基化制备芳烃单体的反应中, 这些成果推动了分子筛代替传统催化剂在叔丁基化反应中应用的探索研究^[4-6]。优化设计具有高转化率和高选择性的分子筛催化剂是甲苯叔丁基化制备4-TBT研究亟待解决的关键性问题。在分子筛催化甲苯与叔丁醇(TBA)叔丁基化反应中, 3-叔丁基甲苯(3-TBT)和4-叔丁基甲苯是主要的一次叔丁基产物, 见方程式(1)。

引用格式: Li L, Chen R, Yu S, Nie X, Song C, Guo X. Reaction mechanism of toluene *tert*-butylation with *tert*-butyl alcohol over H- β and H-MOR zeolite: a QM/MM study. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 384–392, doi: 10.1360/SSC-2019-0162

β 分子筛的三维孔道结构由一个十二元环孔道(6.6 Å×6.7 Å)和两个垂直连接的十二元环孔道(5.6 Å×5.6 Å)相互交叉构成^[7-9]. MOR分子筛的结构由两种一维孔道交叉组成: 一种是平行于[001]方向的十二元环孔道; 另一种是分别平行于[010]和[001]方向的八元环孔道. 十二元环孔道的直径为6.5 Å×7.0 Å, 两个八元环孔道对应的孔径分别为3.4 Å×4.8 Å和2.6 Å×5.7 Å^[10]. β 和MOR分子筛孔道尺寸适合催化甲苯叔丁基化合成4-TBT (5.8 Å)和3-TBT (6.5 Å)产物^[4]. Wang等^[11,12]采用H- β (Si/Al=25)催化甲苯叔丁基化反应, 甲苯转化率为58.4%, 4-TBT的选择性为67.3%. 进一步采用改性 β 分子筛, 甲苯的转化率可提高到73.1%, 4-TBT的选择性为80.8%. 实验研究还发现, 当反应温度在423~453 K时, 甲苯的转化率升高, 当反应温度超过453 K时, 甲苯的转化率降低, 将其归因于4-TBT分解速率加快. Sebastian等^[13]研究了MOR分子筛催化甲苯区域选择性叔丁基化反应, 发现高硅铝比(Si/Al=90)的分子筛酸性较强且酸位密度较低, 对叔丁基化反应的催化活性更好, 4-TBT选择性在413~433 K时达到最大值(67.4%). Mravec等^[14]比较了H-Y (Si/Al=15)、H- β (Si/Al=12.5)和H-MOR (Si/Al=17.5)对甲苯叔丁基化反应的催化性能, 发现H- β (Si/Al=12.5)和H-MOR (Si/Al=17.5)的活性更好, MOR分子筛得到4-TBT的选择性约为90%. Kostrab等^[15]比较了H- β (Si/Al=12.5)和H-MOR (Si/Al=10.5)对甲苯叔丁基化反应的催化性能, 发现H-MOR的催化活性更高, 水作溶剂时两种催化剂得到的4-TBT选择性相近(90%左右). 前人的实验研究表明, H-MOR和H- β 分子筛是甲苯叔丁基化反应良好的催化剂, 但是由于甲苯与TBA叔丁基化微观反应机理不明确, 进一步选择和设计活性和选择性更好的分子筛催化剂仍然要依靠实验经验结果.

ONIOM方法是一种量子力学(QM)和分子力学(MM)结合的计算方法, 是在分子水平上研究分子筛催化现象的有效手段^[16]. ONIOM计算可以很好地描述吸附物种几何结构, 但是在估算能量时QM和MM连接处会引入计算误差^[17]. 为了解决这一问题, 通常对ONIOM2方法进行结构优化后, 进一步采用密度泛函理论(DFT)方法对整个物种结构计算单点能^[18]. 采用

ω B97X-D//ONIOM2方法, Nie等^[19]研究了TS-1分子筛催化丙烯环氧化反应机理; van der Mynsbrugge等^[20-22]研究了ZSM-5分子筛催化乙烯、丙烯和2-丁烯甲基化反应机理以及ZSM-5和 β 分子筛催化苯和甲醇甲基化反应机理. 本课题组^[23,24]前期研究了ZSM-5分子筛催化4-甲基联苯和苯的甲基化反应机理. 针对复杂分子体系的研究发现, ω B97X-D泛函被证明能够很好地描述醇、烃和分子筛骨架的相互作用. 该泛函在分子筛催化反应的计算中几乎可以替代周期模拟, 并且提供准确的吸附和能垒, 且计算成本要低得多^[25].

本文采用 ω B97X-D//ONIOM2(B3LYP:UFF)方法, 对H- β 和H-MOR分子筛催化甲苯与TBA叔丁基化微观反应机理进行研究. 在分子水平上提供反应机理的基本认识, 并且通过对比分析催化剂的催化性能, 为催化剂的进一步优化设计提供理论依据.

2 计算模型和方法

2.1 计算模型

分子筛由 SiO_4 和 AlO_4 四面体基本结构组成, 连接氧原子的硅或铝原子被称为T (四面体中心)原子. 报道的分子筛簇计算模型的差异在于分子筛孔道骨架延伸的程度不同, 簇模型孔道延伸程度的选择需要充分考虑分子筛的特征孔道结构和反应物分子尺寸^[18]. β 分子筛有9种T原子(T1~T9), Fujita等^[7]的研究表明, 铝原子落在T1位时 β 分子筛的结构比较稳定. 参考Nie等^[8]在苯酚和叔丁醇叔丁基化反应研究中选取的计算模型, 又考虑到分子筛孔内催化体系特征孔道可能对反应物、过渡态和产物产生的空间限制作用, 从BETA晶格结构中截取了116T H- β 分子筛计算模型, 如图1(a)所示. 该模型包括1个Al原子和115个Si原子以及分子筛的特征孔道结构. Al原子替代了T1位的Si原子, 在Al原子邻近的氧原子上引入一个氢原子来平衡体系电荷, 同时作为Brønsted (B)酸.

MOR结构中有4种T原子(T1~T4). Jansang等^[26]通过理论计算研究了Al在MOR分子筛上的落位, 发现Al原子分别取代4种T原子得到的MOR分子筛的稳定性按照以下顺序递增: Al(T1)<Al(T4)<Al(T2)^[26,27]. 参考其研究芳烃在H-MOR分子筛上吸附机理时构建的120T ONIOM计算模型, 同时为了避免H- β 和H-MOR计算模型因硅铝比不同导致的结果差异, 从MOR分子

图 1 116T H- β (a)和H-MOR (b)分子筛孔内结构ONIOM2模型: 内层14T(球)在B3LYP/6-31G(d, p)水平计算; 其余延伸的分子筛骨架(线)用UFF计算(绿色: 硅, 红色: 氧, 粉色: 铝, 白色: 氢) (网络版彩图)

Figure 1 116T ONIOM2 models of (a) H- β and (b) H-MOR zeolites including the internal structure: the inner 14T (balls) treated at the B3LYP/6-31G(d, p) level; the remaining extended zeolite framework (lines) calculated with UFF (green: silicon, red: oxygen, pink: aluminum, white: hydrogen) (color online).

筛晶格结构中截取了116T H-MOR分子筛簇模型(Si/Al=115)代表H-MOR分子筛孔内催化体系. 该模型中包括1个Al原子和115个Si原子以及MOR分子筛的特征孔道结构, 如图1(b)所示. 铝原子取代T2位的Si原子, 同样引入1个H原子作为B酸. 图1所示的116T H- β 和H-MOR分子筛模型终端的Si-O键被截断, 用H原子饱和端位Si原子. 为了防止优化时模型发生不合理的变形, 沿着分子筛骨架结构的方向固定Si-H键, 键长为1.47 Å.

2.2 计算方法

采用Gaussian 09软件^[28], ONIOM2(QM:MM)方法对沿着甲苯叔丁基化反应路径的吸附反应物、过渡态和产物进行几何结构优化以及频率计算. 在几何结构优化中, ONIOM2模型中球形部分的14T簇(包括铝原子所在的十二元环、铝原子相邻两个硅原子和连接氧)以及反应物种作为QM部分在B3LYP/6-31G(d, p)水平上计算. 14T簇中的5T簇 $\equiv(\text{SiO})_3\text{Al}(\text{OH})\text{Si}\equiv$ 部分在优化过程中完全松弛, 其余部分固定在晶格方向. 为了节约计算时间, 模型中剩余的部分(线形)作为MM部分

用UFF分子力场计算^[29]. 优化的过渡态结构只有一个虚频且沿着反应进行的方向振动. 采用纯 ω B97X-D/6-31G(d, p)对最优的平衡态和过渡态结构计算单点能^[30].

文中的反应能线图以孤立的气相反应物和分子筛模型的自由能之和作为初始点(ΔG , kcal/mol). 自由能的计算方法: 在反应温度(298、413、433和453 K)下, 采用ONIOM2(B3LYP/6-31G(d, p):UFF)方法对最优的平衡态和过渡态结构进行频率计算可以得到对应反应温度时结构的自由能热力学矫正值. 该值与单点能之和为对应反应温度时的自由能^[31].

3 结果与讨论

3.1 298 K时甲苯叔丁基化

分子筛B酸活性位上的叔丁基化反应路径见图2:

(1) TBA优先于甲苯在分子筛上形成氢键而吸附; (2) 甲苯在TBA周围与TBA形成共吸附复合物种; (3) 分子筛B酸质子进攻TBA的羟基, 诱导TBA的碳-氧键断裂, 叔丁基基团的叔碳与甲苯的间位或对位碳原子成键, 发生3-叔丁基化或4-叔丁基化反应, 对应生成3-TBT和4-TBT产物, 释放一分子水^[8,20]. H- β 和H-MOR催化甲苯叔丁基化生成叔丁基甲苯的反应路径中各物种的相对自由能在反应能线图3中给出.

3.1.1 TBA在分子筛上的吸附

TBA分别在H- β 和H-MOR分子筛B酸活性位上吸附, 形成的吸附物种结构命名为Ads1_TBA (图4(a))和Ads2_TBA (图4(b)), 结构参数在表1中列出. 为了更清楚地展示物种结构, 结构图只描述了物种和部分分子筛结构. 在吸附结构中, O1原子代表分子筛最初酸性位的共轭碱性位, O2和O3原子为分子筛骨架结构的碱性位, O4原子为TBA分子的羟基氧原子. TBA的羟基(-OH)与B酸质子(H1)和O2原子之间形成两个氢键. 在分子筛活性位上吸附后, 如果TBA分子的C_{TBA}-O_{TBA}键被弱化, H1原子和O4-H基团有结合形成水分子的趋势, 证明TBA分子被活化. 在Ads1_TBA结构中, (C1-O4)_{TBA}键长比单独的TBA键长伸长了0.07 Å, (H1-O1)_{H- β} 键比单独的分子筛键长伸长了0.63 Å, O4-H1原子间距离为1.02 Å. 可以看出, Ads1_TBA结构中TBA分子被质子化在活性位上形成了(CH₃-(OH₂))⁺结

图2 分子筛催化甲苯和TBA叔丁基化反应路径

Figure 2 Reaction path of toluene *tert*-butylation with TBA over zeolites.

图3 甲苯和TBA在H-β (a)和H-MOR (b)分子筛上叔丁基化反应能线图(自由能在298 K时计算) (网络版彩图)

Figure 3 Energy profiles for *tert*-butylation of toluene with TBA over (a) H-β and (b) H-MOR zeolites (the Gibbs free energy is calculated at 298 K) (color online).

构。在Ads2_TBA结构中, $(\text{C1}-\text{O4})_{\text{TBA}}$ 键长比单独的TBA键长伸长了0.05 Å。H-MOR的H1-O1键长伸长了0.05 Å, O4...H1原子间距离为1.32 Å。可以看出, Ads2_TBA结构中并没有明显的 $(\text{CH}_3-(\text{OH}_2))^+$ 结构。比较结构参数可以看出, 与单独的TBA分子相比, 在吸附前后Ads1_TBA结构中键距变化比Ads2_TBA结构更明

图4 TBA在H-β (a)和H-MOR (b)分子筛上吸附形成的优化结构(网络版彩图)

Figure 4 Optimized structures of adsorbed TBA over (a) H-β and (b) H-MOR zeolites (color online).

表1 TBA在分子筛上吸附的优化结构的参数^{a)}

Table 1 Structural parameters of the optimized structures of adsorbed TBA over zeolites^{a)}

参数	Ads1_TBA	Ads2_TBA
长度 (Å)		
Al-O1	1.72	1.76
Al-O2	1.72	1.68
H1-O1	1.60	1.12
H1-O4	1.02	1.32
C1-O4	1.51	1.49
角度 (°)		
Al-O1-Si	130.8	127.3
Al-O2-Si	136.0	131.9

a) 原子标注见图4

显。TBA分子在H-β和H-MOR分子筛上的吸附能分别为-30.5和-30.4 kcal/mol, 相近的吸附能说明TBA分子在两种分子筛上形成的吸附结构的稳定性相近。

3.1.2 分子筛催化叔丁基化反应

在叔丁基化反应初期, 在H-β和H-MOR活性位附近, 一个甲苯分子与TBA形成共吸附反应物结构, 分别被标记为Co_ads1 (图5(a))和Co_ads2 (图5(b)), 结构参数在表2中列出。在共吸附复合物结构中, $(-\text{O4H2})_{\text{TBA}}$ 和 $(-\text{O1H1})_{\text{zeolite}}$ 之间形成氢键, TBA和甲苯之间形成发生3-叔丁基化和4-叔丁基化的反应距离, 对应生成3-TBT和4-TBT。C1...C4原子间距离(Co_ads1, 4.80 Å; Co_ads2, 5.73 Å)比C1...C3原子间距离(Co_ads1, 5.46 Å; Co_ads2, 6.07 Å)更短, 说明C4位更容易发生叔丁基化

图 5 甲苯和TBA叔丁基化反应的吸附物种和过渡态优化结构. (a) H- β 上甲苯和TBA共吸附结构; (b) H-MOR上甲苯和TBA共吸附结构; (c) H- β 上生成3-TBT的过渡态; (d) H- β 上生成4-TBT的过渡态; (e) H-MOR上生成3-TBT的过渡态和(f) H-MOR上生成4-TBT的过渡态(网络版彩图)

Figure 5 Optimized structures of adsorbed species and transition states in the *tert*-butylation of toluene with TBA. (a) The co-adsorbed structure of toluene and TBA over H- β ; (b) the co-adsorbed structure of toluene and TBA over H-MOR; (c) the transition state for the formation of 3-TBT over H- β ; (d) the transition state for the formation of 4-TBT over H- β ; (e) the transition state for the formation of 3-TBT over H-MOR and (f) the transition state for the formation of 4-TBT over H-MOR (color online).

反应. 甲苯和TBA在H- β 和H-MOR分子筛上的共吸附能分别为-41.1和-42.3 kcal/mol, 可以看出甲苯和TBA在两种分子筛上的共吸附稳定性相近.

在叔丁基化反应中, TBA的C1-O4键断裂, 叔丁基基团的叔碳(C1)与甲苯的C3或C4位原子成键, 甲苯的C3-H3或C4-H4键同时断裂, 脱除的H3或H4原子回到分子筛的共轭碱性位使B酸再生. 叔丁基化过渡态结构如图5所示, 结构参数在表2中列出. 在H- β 分子筛中, C3-叔丁基化生成3-TBT和C3-叔丁基化生成4-TBT的过渡态结构, 标记为TS1_3-TBT (图5(c))和TS1_4-TBT (图5(d)). 在过渡态结构中, C_{TBA}-C_{toluene}键基本完全生成, 甲苯的C_{toluene}-H_{toluene}键部分断裂, 并且与O_{zeolite}原子相互作用. 在TS1_3-TBT结构中, C3...H3原子间距离比H3...O1更短, 说明H3与C3之间的相互作用更强. 在TS1_4-TBT结构中, C4...H4和H4...O1原子间距离相等, 说明C4和O1原子对稳定H4原子的贡献相同. 比较过渡态的相对自由能, TS1_4-TBT的自由能比TS1_3-TBT低5.5 kcal/mol, 说明TS1_4-TBT结构更稳定. 在H-MOR模型中, C3-叔丁基化和C4-叔丁基化过渡态, 标记为TS2_3-TBT和TS2_4-TBT, 如图5(e, f)所示. 在TS2_3-TBT结构中, C3...H3的原子间距离比H3...O1更短, 说明H3和C3原子的相互作用比和O1原子的相互作用更强. 在TS2_4-TBT结构中, 由于C4与H4的原子间距离比H4和O1的原子间距离更短, C4与H4原子之间的相互作用更强, C4原子对H4的稳定性贡献比O1原子更大. TS2_4-TBT中H4...O1原子间距离TS2_3-TBT中H3...O1短0.01 Å, 说明前者结构中甲苯因C-C成键脱除的H原子与分子筛之间的相互作用更强. 从图5可见, 与TS_3-TBT结构相比, TS_4-TBT结构中原子间距离更近, 原子之间的相互作用更强, 说明分子筛骨架结构对3-叔丁基化过渡态结构的空限制作用更大. TS_4-TBT结构中的分子呈纵向线性, 而TS_3-TBT结构中甲基基团侧向斜出, 受分子筛孔道骨架结构的空位阻作用更强, 进而TS_3-TBT结构不稳定. TS2_4-TBT的相对自由能比TS2_3-TBT低4.3 kcal/mol, 说明前者结构更稳定.

在H- β 分子筛中, 甲苯叔丁基化生成3-TBT和4-TBT产物的能垒分别为36.1和30.6 kcal/mol. 在H-MOR分子筛中, 甲苯克服24.4 kcal/mol生成4-TBT, 克服28.7 kcal/mol生成3-TBT. 两种分子筛催化甲苯叔丁基化反应生成4-TBT产物的能垒更低, 说明4-TBT为动力学优先生成产物. 在H-MOR中生成3-TBT和4-TBT的反应活化能分别比在H- β 中分别低7.4和6.2 kcal/mol, 说明298 K时H-MOR对甲苯叔丁基化反应的催化活性

更好. 从产物选择性角度, H- β 和H-MOR分子筛中生成3-TBT和4-TBT的能垒差异分别为5.5和4.3 kcal/mol, 可以看出H- β 和H-MOR生成4-TBT和3-TBT产物能垒差异相近, H- β 略高于H-MOR.

3-TBT和4-TBT从H- β 分子筛活性位脱附的脱附能分别为24.6和22.8 kcal/mol, 从H-MOR分子筛活性位脱附的脱附能分别为28.7和30.3 kcal/mol. 产物脱附能差异比叔丁基化反应能垒差异小, 说明产物脱附过程对目的产物(4-TBT)选择性的影响不大.

3.2 不同反应温度时甲苯叔丁基化反应

进一步计算了不同反应温度(413、433和453 K)时,

H- β 和H-MOR分子筛催化甲苯叔丁基化反应相关能量, 反应物共吸附能和反应自由能垒在表3中对比列出.

由表3可见, 甲苯和TBA在H- β 和H-MOR分子筛上的共吸附能随反应温度升高, 说明升高反应温度降低了共吸附物种在活性位上的吸附稳定性. 与298 K时叔丁基化反应自由能垒相比, 随着反应温度升高, H- β 和H-MOR催化甲苯叔丁基化生成4-TBT和3-TBT的能垒都降低, 说明反应温度升高, 分子筛的催化活性增强. 比较甲苯叔丁基化生成3-TBT和4-TBT产物的自由能垒可以看出, 生成4-TBT的能垒更低, 说明4-TBT的生成更容易. 比较同一反应温度时生成对应产物的叔丁基化反应自由能垒可以看出, H-MOR催化叔丁基化

表 2 分子筛上甲苯叔丁基化反应中关键物种的结构参数^{a)}

Table 2 Structural parameters for the key species in toluene *tert*-butylation over zeolites^{a)}

参数 ^{b)}	Co_ads1	TS1_3-TBT	TS1_4-TBT	Co_ads2	TS2_3-TBT	TS2_4-TBT
长度 (Å)						
Al-O1	1.72	1.75	1.75	1.72	1.74	1.74
Al-O2	1.72	1.66	1.66	1.66	1.66	1.66
H1-O1	1.58	5.97	6.28	1.48	6.86	6.69
H1-O4	1.03	0.97	0.97	1.05	0.97	0.97
C1-O4	1.52	4.70	4.68	1.52	4.58	4.57
C1-C _x	5.46/4.80	1.58	1.58	6.07/5.73	1.58	1.58
C _x -H _x	1.09/1.09	1.40	1.41	1.08	1.33	1.33
H _x -O1	6.98/5.41	1.43	1.41	1.09	1.47	1.46
角度 (°)						
Al-O1-Si	130.7	126.6	126.4	127.9	123.9	123.9
Al-O2-Si	136.4	140.0	140.4	132.6	135.2	135.0
C1-C _x -H _x	—	109.0	109.3	—	105.3	106.1
C _x -H _x -O1	—	177.3	177.9	—	175.8	177.1

a) 原子标注见图5. b) x前者代表甲苯对应生成3-TBT的3-位, 后者代表生成4-TBT的4-位

表 3 不同反应温度时H- β 和H-MOR分子筛上甲苯和TBA叔丁基化反应能量比较

Table 3 Comparison of the energetics of *tert*-butylation of toluene with TBA over H- β and H-MOR zeolites calculated at different reaction temperatures

催化剂	关键步骤	298 K	413 K	433 K	453 K
H- β (kcal/mol)	共吸附	-41.1	-26.7	-24.7	-22.7
	3-叔丁基化	36.1	31.0	30.6	30.2
	4-叔丁基化	30.6	25.0	24.5	24.0
H-MOR (kcal/mol)	共吸附	-42.3	-30.8	-28.8	-26.8
	3-叔丁基化	28.7	26.4	26.1	25.7
	4-叔丁基化	24.4	21.8	21.4	21.0

反应能垒比H-β更低, 说明H-MOR对甲苯转化有更好的催化活性. 以上结论与实验研究观察到的反应温度升高可以促进甲苯转化的现象吻合^[11~15]. 此外, 随着反应温度从298 K升高到453 K, H-β和H-MOR分子筛催化甲苯叔丁基化反应生成4-TBT的能垒分别降低了6.6和3.4 kcal/mol, 可以看出反应温度对H-β分子筛催化活性的影响比H-MOR分子筛更明显一些.

3.3 相对反应速率常数

计算了反应温度为298、413、433和453 K时甲苯叔丁基化生成3-TBT和4-TBT产物的相对反应速率常数, 相对反应速率常数(k)根据式(2)和(3)计算^[32,33]:

$$k = \frac{k_b T}{h} \frac{Q_{TS}}{Q_{\text{reactant}}} \exp(-\Delta G_a / RT) \quad (2)$$

$$\frac{k_{4\text{-TBT}}}{k_{3\text{-TBT}}} = \frac{Q_{TS,4\text{-TBT}}}{Q_{TS,3\text{-TBT}}} \exp((\Delta G_{a,3\text{-TBT}} - \Delta G_{a,4\text{-TBT}}) / RT) \quad (3)$$

其中 h 是普朗克常数, R 是理想气体常数, k_b 为波尔兹曼常数, T 代表反应温度, Q 代表配分函数, ΔG_a 是叔丁基化反应自由能垒. $k_{4\text{-TBT}}/k_{3\text{-TBT}}$ 计算结果在表4里列出.

由表4中 $k_{4\text{-TBT}}/k_{3\text{-TBT}}$ 数值可见, 生成4-TBT的速率常数高于生成3-TBT, 说明4-TBT为动力学优先生成产物. 随着反应温度升高, $k_{4\text{-TBT}}/k_{3\text{-TBT}}$ 数值减小, 说明生成3-TBT的速率常数与生成4-TBT的速率常数的差距减小. H-β分子筛催化甲苯叔丁基化生成4-TBT和3-TBT的相对速率常数之比高于H-MOR分子筛, 说明H-β可以获得比H-MOR分子筛更高的4-TBT选择性. 然而Mravec等^[14]计算了4-TBT和3-TBT在分子筛中的扩散能垒. 4-TBT和3-TBT在H-β中的扩散能垒分别为3.9和7.5 kcal/mol, 在H-MOR中的扩散能垒分别为1.9和3.6 kcal/mol. 4-TBT和3-TBT在H-β和H-MOR分子筛中扩散能垒差异分别为3.6和1.7 kcal/mol. 可以看出, 因产物扩散能垒差异更大, H-β通过扩散过程对4-TBT的选择性比H-MOR更好, 这与酸催化计算结果一致. 但是Mravec等在实验研究中发现H-MOR分子筛获得

表4 不同反应温度时H-β和H-MOR分子筛上甲苯和TBA叔丁基化反应的相对反应速率常数

Table 4 Relative reaction rate constants of *tert*-butylation of toluene with TBA over H-β and H-MOR zeolites calculated at different reaction temperatures

相对速率常数	298 K	413 K	433 K	453 K
$(k_{4\text{-TBT}}/k_{3\text{-TBT}})_{\text{H-}\beta}$	4.54×10^5	3.0×10^4	2.4×10^4	1.9×10^4
$(k_{4\text{-TBT}}/k_{3\text{-TBT}})_{\text{H-MOR}}$	4.8×10^3	1.0×10^3	8.6×10^2	7.9×10^2

了比H-β分子筛更高的4-TBT选择性, 他们将这一现象归因于H-β分子筛的外表面更大, 催化4-TBT产物异构化等的副反应导致H-β分子筛获得的最终的4-TBT选择性低于H-MOR分子筛.

4 结论

采用ONIOM2和DFT结合的方法, 研究了H-β和H-MOR分子筛催化甲苯和TBA叔丁基化反应机理, 考察了分子筛对甲苯转化和4-TBT选择性生产的催化性能. 在298 K时, H-β分子筛催化甲苯叔丁基化反应生成3-TBT和4-TBT的能垒分别为36.1和30.6 kcal/mol, H-MOR分子筛上对应能垒分别为28.7和24.4 kcal/mol. 生成TBT异构体产物的能垒差异说明4-叔丁基化反应更容易发生. 甲苯在H-MOR分子筛上叔丁基化的能垒低于在H-β分子筛上反应, 说明前者对甲苯转化有更好的催化性能. 当反应温度升高到453 K时, H-β和H-MOR分子筛上生成3-TBT和4-TBT的能垒降低, 说明反应温度升高促进了甲苯的转化. 不同反应温度时甲苯叔丁基化生成4-TBT和3-TBT的相对速率常数计算结果表明, 4-TBT为动力学优先生成产物. 随着反应温度升高, 生成3-TBT的速率常数与生成4-TBT的速率常数的差距减小. 在酸催化叔丁基反应中, H-β分子筛有更好的对位选择性. 理论计算研究从分子水平上阐明了两种分子筛对甲苯和TBA叔丁基化反应的催化性能差异. 未来工作将进一步开展烷基化反应的高选择性分子筛设计研究.

参考文献

- Li W, Xu Y, Wang J, Zhai Z, Yan Z, Yang Y. *Catal Lett*, 2007, 119: 327–331
- Zhou W, Pan J, Sun F, Huang K, He M, Chen Q. *Reac Kinet Mech Cat*, 2016, 117: 789–799
- Yu W, Zhang Z, Wang H, Ge Z, Pinnavaia TJ. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 104: 151–158

- 4 Pai S, Gupta U, Chilukuri S. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 265: 109–116
- 5 Wang Y, Liu M, Zhang A, Zuo Y, Ding F, Chang Y, Song C, Guo X. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 4709–4717
- 6 Huang Z, Zhang J, Han Q, Zhang X, Lu P, Xu L, Yuan Y, Xu L. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 572: 80–89
- 7 Fujita H, Kanougi T, Atoguchi T. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 313: 160–166
- 8 Nie X, Janik MJ, Guo X, Liu X, Song C. *Catal Today*, 2011, 165: 120–128
- 9 Hajjar R, Millot Y, Man PP, Che M, Dzwigaj S. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 20167–20175
- 10 Passaglia E. *Contr Mineral Petrol*, 1975, 50: 65–77
- 11 Wang Y, Song H, Sun X. *Chin J Catal*, 2016, 37: 2134–2141
- 12 Wang Y, Song H, Sun X. *RSC Adv*, 2016, 6: 107239–107245
- 13 Sebastian CP, Pai S, Sharanappa N, Satyanarayana CVV. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, 223: 305–311
- 14 Mravec D, Zavadan P, Kaszonyi A, Joffre J, Moreau P. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 257: 49–55
- 15 Kostrab G, Lovič M, Janotka I, Bajus M, Mravec D. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 323: 210–218
- 16 Piccini GM, Alessio M, Sauer J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5235–5237
- 17 Sameera WMC, Maseras F. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 10520–10526
- 18 Svelle S, Tuma C, Rozanska X, Kerber T, Sauer J. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 816–825
- 19 Nie X, Ren X, Ji X, Chen Y, Janik MJ, Guo X, Song C. *J Phys Chem B*, 2019, 123: 7410–7423
- 20 Van der Mynsbrugge J, Visur M, Olsbye U, Beato P, Bjørger M, Van Speybroeck V, Svelle S. *J Catal*, 2012, 292: 201–212
- 21 Van der Mynsbrugge J, De Ridder J, Hemelsoet K, Waroquier M, Van Speybroeck V. *Chem Eur J*, 2013, 19: 11568–11576
- 22 Van der Mynsbrugge J, Janda A, Mallikarjun Sharada S, Lin LC, Van Speybroeck V, Head-Gordon M, Bell AT. *ACS Catal*, 2017, 7: 2685–2697
- 23 Li LL, Janik JM, Nie XW, Song CS, Guo XW. *Acta Phys Chim Sin*, 2015, 31: 56–66
- 24 Li LL, Chen R, Dai J, Sun Y, Zhang ZL, Li XL, Nie XW, Song CS, Guo XW. *Acta Phys-Chim Sin*, 2017, 33: 769–779 (in Chinese) [李玲玲, 陈韧, 戴戡, 孙野, 张作良, 李晓亮, 聂小娃, 宋春山, 郭新闻. 物理化学学报, 2017, 33: 769–779]
- 25 Mansoor E, Van der Mynsbrugge J, Head-Gordon M, Bell AT. *Catal Today*, 2018, 312: 51–65
- 26 Jansang B, Nanok T, Limtrakul J. *J Mol Catal A-Chem*, 2007, 264: 33–39
- 27 Alberti A. *Zeolites*, 1997, 19: 411–415
- 28 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci BG, Petersson A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr. JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ. Gaussian 09, Revision A. 02 Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2009
- 29 Rappe AK, Upton TH. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 7507–7517
- 30 Chai JD, Head-Gordon M. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 6615–6620
- 31 Kang X, Song Y, Luo Y, Li G, Hou Z, Qu J. *Macromolecules*, 2012, 45: 640–651
- 32 Wang S, Guo S, Luo Y, Qin Z, Chen Y, Dong M, Li J, Fan W, Wang J. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 6613–6626
- 33 Li LL, Nie XW, Song CS, Guo XW. *Acta Phys-Chim Sin*, 2013, 29: 754–762 (in Chinese) [李玲玲, 聂小娃, 宋春山, 郭新闻. H-ZSM-5 分子筛催化二甲苯异构化的反应机理, 物理化学学报, 2013, 29: 754–762]

Reaction mechanism of toluene *tert*-butylation with *tert*-Butyl alcohol over H- β and H-MOR zeolite: a QM/MM study

Lingling Li^{1*}, Ren Chen¹, Shan Yu¹, Xiaowa Nie^{2*}, Chunshan Song², Xinwen Guo²

¹ Liaoning Key Laboratory of Optimization and Utilization of Non-associated Low-grade Iron Ore in Benxi, Department of Metallurgical Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004, China

² State Key Laboratory of Fine Chemicals, PSU-DUT Joint Center for Energy Research, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

*Corresponding authors (email: linglinglidlut@163.com; niexiaowa@dlut.edu.cn)

Abstract: The *tert*-butylation mechanisms of toluene with *tert*-butyl alcohol catalyzed by H- β and H-MOR were systematically investigated using the own-*N*-layered integrated molecular orbit+molecular mechanics (ONIOM) method in conjunction with density functional theory (DFT) calculations. Based on structural parameter analysis and relative free energy results, the stabilities of the co-adsorbed complex and transition state configurations along the *tert*-butylation paths were determined, and the catalytic performance of the zeolites was comparatively studied. In 116T ONIOM2 models, H-MOR shows better catalytic activities for toluene *tert*-butylation than H- β due to a lower free energy barrier. With the temperature increasing from 298 to 453 K, the barriers of toluene *tert*-butylation decreased for the both catalysts, implying that the temperature played an important role in improving the toluene conversion. The H- β and H-MOR zeolites were both more selective to the desired 4-*tert*-butyltoluene through a more stable C4-*tert*-butylation transition state structure as compared to the 3-*tert*-butyltoluene. Computational relative reaction rate constants for toluene *tert*-butylation reaction indicated that 4-*tert*-butyltoluene was the kinetically preferred product. H- β was found to be more *para*-selective than H-MOR.

Keywords: toluene, *tert*-butylation mechanism, zeolite, theoretical calculation

doi: [10.1360/SSC-2019-0162](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0162)