

分子筛上手性催化的模拟计算

王利军¹ 李宝会¹ 陈铁红² 金庆华¹ 王敬中² 唐世雄² 丁大同^{1,*}

(南开大学¹ 物理系,² 化学系, 天津 300071)

本文应用分子模拟途径研究了系列反应物丙烯基羟基乙烯酮二硫代乙缩醛在有、无分子筛催化条件下 Thio-Claisen 重排。我们证实 Sreekumar 等人实验在有、无分子筛催化条件下的 Thio-Claisen 重排结果可分别通过分子筛 - 反应物之间相互作用的能学和反应物的空间能计算得到合理解释。本文的方法能成功地识别一个给定 Thio-Claisen 重排在有、无分子筛催化条件下的优化产物。

关键词: 分子筛 手性催化 空间能 分子模拟

分类号: O641.3

0 引 言

启用分子筛实施手性催化反应,有以下几种可能途径:(1)通过辅助手段引入不对称位;(2)引入以一种金属为中心的手性配体;(3)用用手性反应剂;(4)反应物本身有不对称异构体;(5)分子筛骨架本身所具有的手性结构特征(绝大多数分子筛是没有手性结构的;Beta是具有手性结构分子筛的一个罕例)。虽然引用沸石催化剂进行手性反应的设想是90年以前就提出的,但是到90年代才开始陆续有实验工作报告,见Davis的综合评述^[1];使有关分子筛手性反应成为活跃于近年的新研究领域。

位处分子筛微孔中的手性材料能因其微观局域环境而诱使手性反应或形成对手性反应的选择性。分子筛介入手性反应,虽不一定生成新的产物,但是却新增添了影响原手性反应结果的因素。这类反应一般利用了分子筛的吸附作用和孔道择形性质,对于分子筛如何影响手性反应,有如下定性的解释:

(1)容纳反应物分子的分子筛孔道只能较好地接受手性对映体中的一种构象^[2]。

(2)反应物分子形成的过渡态能以庞大基团远离分子筛表面的构型吸附在其表面^[3]。

为了定量解释外消旋2-丁醇在改性后Y分子筛中的不对称反应结果,Saskia Feast等人^[4]用分子模拟计算表明实验上显示反应活性(Yield%)较高的反应物(S) butan-2-ol与改性后Y分子筛骨架之间具有较低的非键相互作用能,即非成键相互作用能计算值与反应活性二者间有明显的关联。

本文通过反应物与分子筛骨架之间非成键相互作用能的计算,对比式地讨论了在有分子筛介入和没有分子筛介入情况下几种丙烯基羟基乙烯酮二硫代乙缩醛的双位立体选择Thio-Claisen重排反应的实验结果。

收稿日期:1999-10-31。收修改稿日期:2000-01-06。

国家自然科学基金资助项目(No. 29603004)。

* 通讯联系人。

第一作者:王利军,男,27岁,博士,研究方向:沸石分子筛结构与改性研究。

1 实验结果

R. Sreekumar 等人^[3]用四种不同的分子筛作催化剂,研究了几种丙烯基羟基乙烯酮二硫代乙缩醛的双位立体选择 Thio-Claisen 重排反应,反应式如图 1 所示:

将有催化剂与没有催化剂参与的反应活性(Yield%)结果^[3]列于表 1。

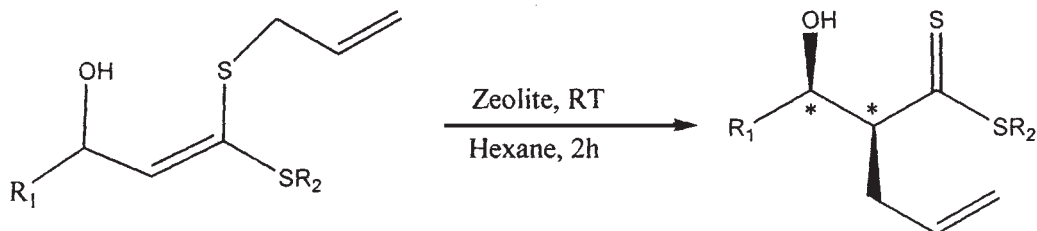


图 1 分子筛上的 Thio-Claisen 重排反应

Fig. 1 Thio-Claisen rearrangement on molecular sieves

表 1 不同分子筛上及无催化剂的 Thio-Claisen 重排反应结果

Table 1 Thio-Claisen Rearrangement Results on Molecular Sieves and without Catalysts

entry	R ₁	R ₂	yield / % ^a					uncatalysed
			HY-Zeolite	HEMT	hzeolite beta	HZSM-5		
1	Me	Me	88	81	78	84	68 (11: 1) ^b	
2	Et	Me	84	76	72	68	47 (14: 1) ^b	
3	Pr	Me	78	69	64	70	49 (15: 1) ^b	
4	t-But	Me	83	71	57	80	40 (19: 1) ^b	
5	Ph	Me	76	61	55	65	38 (8: 1) ^b	

a: Isolated Anti pure products, b: Syn: Anti ratio.

从上表可以看出,对五类不同反应物(R₁不同),在四种不同的分子筛(HY, HEMT, H β , HZSM-5)参与之下的反应产物均只有反式异构体(anti isomer);而无分子筛催化剂参与的反应产物则以顺式异构体(syn isomer)为主。

2 反应物分子 - 分子筛骨架的能学研究

用分子模拟方法对反应物分子 - 分子筛骨架能学分析计算步骤简述如下。

2.1 反应物构象的产生

首先用 Chem3D^[5]在分子动力学初温 2000K 随机产生反应物分子一定概率范围内的构象抽样,继而对如此生成的抽样进行能量最小化以获取反应物的一个低能稳定构象几何细节,以它作为注入基质分子筛的应试体。以上手续分别对反应物 γ -羟基乙烯酮二硫代乙缩醛如图 2 所示的可能存在的异构体构象 A 和 B 进行。其中异构体 A 有利于生成反式构象 C(anti isomer),异构体 B 有利于生成顺式构象 D(syn isomer)(A 生成 D 和 B 生成 C 均需发生构型翻转,发生几率比较小)。

2.2 分子筛坐标的生成

在 R. Sreekumar 等人^[3]实验所用的分子筛中,我们取具有典型意义的两种进行分子模拟计算。

(1) ZSM-5 分子筛:空间群 $Pnma$,原子坐标按文献^[6]所报道的数据。由于铝含量较低, Si/Al ~ 30 在计算中按全硅处理。模拟空间为 $40 \times 40 \times 26 \text{ \AA}^3$ 。

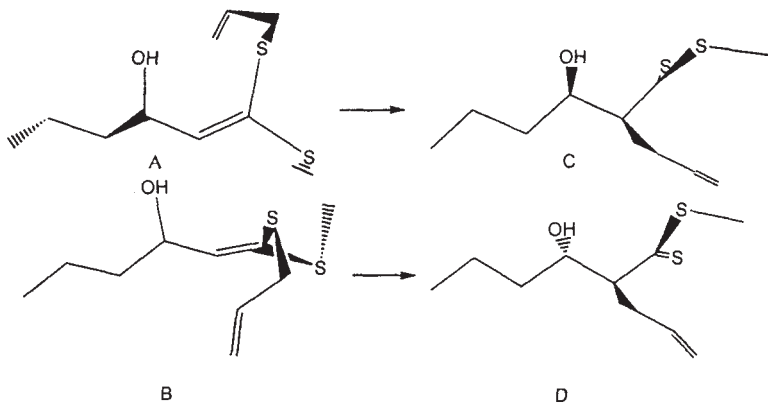


图 2 反应物与产物构象的对应关系

Fig. 2 Conformation relationship between the reactants and product

(2)Y 型分子筛 :空间群 $Fd\bar{3}m$,原子坐标按文献^[7]所报道的数据。由于铝含量较高 , $Si/Al \sim 2.5$;在计算中按 Al-Al 不毗邻原则将 Al 随机占位。由于所得到的骨架铝分布比较均匀 ,铝位具体位置的改变一般不影响模拟的效果。模拟空间为 $74 \times 74 \times 74 \text{ \AA}^3$ 。

2.3 反应物分子 - 分子筛骨架间非成键相互作用能计算公式

反应物分子与分子筛骨架间的非成键相互作用能按以下指数势公式^[5]计算 :

$$E_{vdw} = \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} (290000 \cdot e^{-12.5R_{ij}} - 2.25R_{ij}^{-6})$$

当两个原子之间的相互作用能呈正值时 ,则用下面的公式替代上式 ,以便计算迅速收敛 :

$$E_{vdw} = 336.176 \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} R_{ij}^{-2}$$

其中 $R_{ij} = \frac{r_{ij}}{R_i^* + R_j^*}$, $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$

r_{ij} :骨架原子 i 与反应物分子中原子 j 之间的实际距离

R_i^*, R_j^* :原子 i 和原子 j 的范德华半径

在计算两个既定原子间互作用能时以上公式中所取相应参数^[5]见表 2 :

表 2 指数势非键相互作用计算参数

Table 2 Exponential Potential Parameters for Non-bonding Energy

atom	$R_i^* (\text{\AA})$	$\varepsilon_i / (Kcal \cdot mol^{-1})$	atom	$R_i^* (\text{\AA})$	$\varepsilon_i / (Kcal \cdot mol^{-1})$
Si	2.250	0.140	C	1.900	0.044
Al	2.698	0.200	H(-C)	1.500	0.047
O	1.740	0.050	H(-O)	0.950	0.036
S	2.110	0.202			

2.4 分子筛模拟骨架中反应物分子位置、取向的优化

将反应物分子稳定构象应试体随机随机注入模拟骨架中 ,根据二者的初始相对坐标 ,它们之间的非成键互作用能即可按上述公式计算。然后经模拟退火途径通过应试体在模拟骨架中的刚性平动和转动得到对应最低能值的优化位置和取向。

通过以上手续计算的成键互作用能值越负 ,则说明该反应物在分子筛中能量受宠 ,生成与之相应的不对称生成物的可能性越大。

3 计算结果与讨论

3.1 对无分子筛介入的反应结果分析

我们用 Chem3D^[5]的 MM2 力场对反应物两种构象 A 和 B,在自由空间的空间能(伸缩、弯曲、伸缩-弯曲、扭曲、非键 1,4-VDW、非键 1,4-VDW、偶极-偶极能)进行了能量最小化,得到的数值结果见表 3。

表 3 自由空间两种反应物的空间能

Table 3 Steric Energy of Two Kinds of Reactants in Unconstrained Space

reactant type	steric energy/kJ · mol ⁻¹					
	R ₁	Me	Et	Pr	<i>t</i> -But	Ph
	R ₂	Me	Me	Me	Me	Me
conformation	A	5.669	9.920	12.49	21.95	-18.26
	B	-8.519	-4.900	-2.425	5.461	-29.52

从表 3 列举的数据可以看出,所有反应物取 B 构象的空间能都低于 A 构象。寓示 B 类反应物是受宠于能量,在平衡状态下,反应混合物中 B 类在数量上要超过 A 类。在没有分子筛催化剂介入的情况下,A 类反应物或 B 类反应物分别生成相应的反式产物 C 或顺式产物 D,两种不对称产物的数量径直地与两种类型反应物的数量建立联系。以上分析论证了形成顺式产物 D 的数量多于反式产物 C 的实验结果与 B 构象空间能低于 A 构象的计算结果之间存在着明显的关联。然而以上实验结果的趋势因分子筛的介入而发生了逆转。

3.2 对有分子筛介入的反应结果分析

分子筛对反应过程引入来自微观环境的影响。我们以 Y 和 ZSM-5 两种典型的分子筛为例,计算了反应物 A、B 与这两种分子筛骨架间非成键相互作用能;经过优化的最后数值结果见表 4。

表 4 反应物 A 和 B 与 Y 和 ZSM-5 两种分子筛的相互作用能

Table 4 Non-bonding Interaction Energy between Reactant A, B and Y, ZSM-5 (kJ · mol⁻¹)

reactant type	non-bonding interaction energy/kJ · mol ⁻¹					
	R ₁	Me	Et	Pr	<i>t</i> -But	Ph
	R ₂	Me	Me	Me	Me	Me
in zeolite Y	A	-101.06	-103.51	-119.44	-130.67	-24.931
	B	-89.060	-87.602	481.42	51.973	437.94
in zeolite ZSM-5	A	4430.4	5658.4	6704.6	12665.6	8659.8
	B	5667.9	9442.2	10837.5	15241.3	11915.0

由表 4 可以看出,不论是 Y 或 ZSM-5 分子筛骨架与 A 类反应物的非成键相互作用能均低于 B 类反应物(在目前讨论中,我们略去了 Coulomb 作用的贡献。这是因为基质分子筛骨架与反应物之间的长程 Coulomb 作用并不敏感于反应物所持的构象细节。计及 Coulomb 作用固然会使不同反应物与骨架之间的总相互作用能均得到相近的大幅度下降;但是它们与骨架相互作用能的差别却主要取决于短程非成键相互作用能之间的比较)。与自由空间情况不同,由于分子筛孔道的限制,A、B 间的热力学平衡被打破,分子筛孔道的择形效果起主要作用。A 类反应物进入分子筛结构是受宠于能量的,它与 C 类反式产物大量生成的事实相关联。而 B 类反应物生成 D 类顺式产物的过程则似乎未受益于分子筛的催化作用。

图 3 示意了 R₁ 为 Pr 时反应物 A、B 在 ZSM-5 分子筛孔道中的低能优化模型。

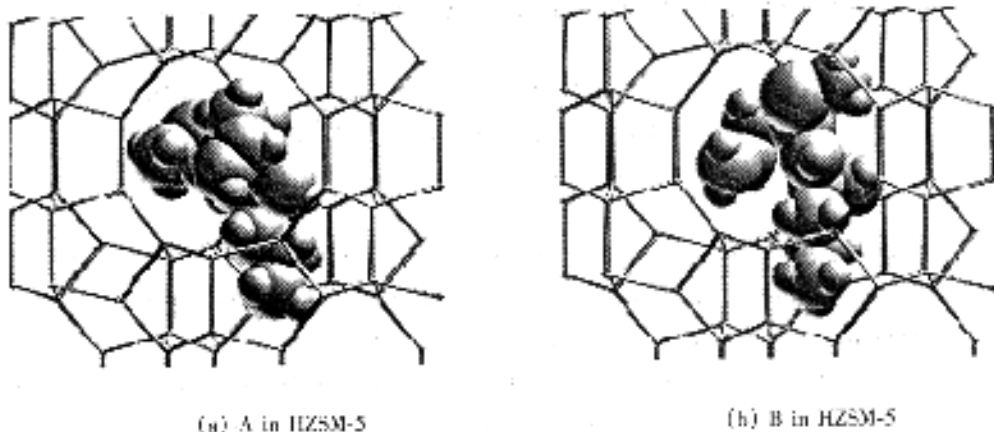


图 3 A、B 反应物在 HZSM-5 分子筛孔道中的位置关系

Fig. 3 Position relationship of reactants in HZSM-5 cave

此外在 ZSM-5 分子筛中 A、B 类反应物与骨架非成键相互作用能的计算差值普遍大于 Y 分子筛, 寓示相对 Y 分子筛, ZSM-5 分子筛对以上反应有较高的择形效果。

可以想象, 与 Y 分子筛 12 元环孔道相比, ZSM-5 狭窄的 10 元环孔道, 不利于反应物在骨架中的扩散, 从而不利于反应活性。这成为 ZSM-5 分子筛介入的反应产物转化率普遍低于 Y 分子筛 (见表 1) 的原因。

4 结 论

在无分子筛介入的情况下, 通过 A、B 反应物空间能的计算数值比较说明反应前的混合物中 B 类反应物有保持其数量上超过 A 类的趋势。这种趋势最终导致 B 类对应的 D 类顺式产物超过了与 A 类对应的 C 类反式产物。

Y 和 ZSM-5 分子筛骨架均倾向接受与之非成键相互作用能计算值更低的 A 类反应物。这种倾向成为在有分子筛介入的情况下, C 类反式产物主导了反应结果的原因。

能学分析可以一定程度地解释 R. Sreekumar 等人有、无分子筛介入 Thio-Claisen 重排反应具有鲜明对比的不同产物生成结果。

参 考 文 献

- [1] Davis M. E. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, **21**, 172.
- [2] Leibovich M., Olovsson G., Sundarabau G., Ramamurthy V., Scheffer J. R., Trotter J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 1219.
- [3] R. Sreekumar Raghavakaimal Padmakumar, *Tetrahedron Letter*, **1997**, **38**, 2413.
- [4] Saskia Feast, Donald Bethell, Philip C. Bulman Page, Frank King, Colin H. Rochester, M. Rofiq H. Siddiqui, David J. Willock, Graham J. Hutchings. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2409.
- [5] *CS Chem3D Pro software: MM2 atom type parameters*, Cambridge, ver. 4.0, **1997**.
- [6] Kaningsveld H. van, Bekkum H. van, Jansen J. C. *Acta Cryst.*, **1987**, **B43**, 127.
- [7] Baur H. *Am. Miner.*, **1964**, **49**, 697.
- [8] Lewis D. W., Freeman C. M., Catlow C. R. A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**, 11194.

Modelling Calculation of Chiral Catalysis on Zeolites

WANG Li-Jun¹ LI Bao-Hui¹ CHEN Tie-Hong² JIN Qing-Hua¹

WANG Jing-Zhong² TANG Shi-Xiong² DING Da-Tong¹

(*Department of ¹Physics, ²Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Molecular simulation is applied to investigate the Thio-Claisen rearrangement of various s-Allyl-hydroxy ketene dithioesters with and without zeolites catalysts. We show that the experimental results of Sreekumar et al with and without zeolites can be rationalized in terms of the energetics of the zeolite-reactant interactions and the steric energy of the reactants, respectively. The procedures used can successfully identify optimum products for a given Thio-Claisen rearrangement with and without zeolites catalysts.

Keywords: **molecular sieves** **chiral catalysis** **steric energy** **molecular simulation**