Vol. 28, No. 4 Aug. 2014

文章编号:1001-3555(2014)04-0376-08

H-ZSM-5催化环己酮肟制 ε-己内酰胺 反应机理的 ONIOM 研究

王寒露,周建敏,周如金 (广东石油化工学院化学工程学院,广东茂名 525000)

摘要:采用 ONIOM 和 DFT 方法研究了 H-ZSM-5 分子筛催化环己酮肟制 ε-己内酰胺的贝克曼重排反应机理.所有的构型优化使用 ONIOM(B3LYP/6-31+G(d): PM3)方法进行,并在此基础上对得到的最优构型应用多种密度泛度方法,如 B3LYP/6-31+G(d), PBE/6-31+G(d), M062X/6-31+G(d)和ωB97XD/6-31+G(d)进行完整46T 簇模型的单点能计算.B3LYP, PBE 和 M062X 泛函使用 dftd3 程序计算了额外色散校正,以考虑分子筛内部的弱相互作用.计算结果显示,经色散校正的 DFT 方法的计算精度被大大提高,达到一个与 MP2 方法相媲美的精度.反应的决速步是由第一步 1,2-H 转移和重排步共同决定,内部反应能全为44.5 kcal/mol.反应速率常数表明,在293~393 K时,在 H-ZSM-5 上贝克曼重排反应进行得相当缓慢;当温度达到423 K时,正逆反应速率相当,反应开始发生;当达到623 K时,反应速率常数为130 1/s.

酮肟在催化剂的作用下发生分子内重排生成相应酰胺的反应称为贝克曼重排反应(Beckmann rear-

rangement). 该反应的重要工业应用是将环己酮肟 $(CHO)转化成 \epsilon$ -己内酰胺(CPL), 它是合成尼龙-6 的单体. CPL 的传统生产方法是环己酮肟在浓硫酸 或发烟硫酸催化下发生贝克曼重排反应,该反应过 程中得到大量低值副产物硫酸胺,且强酸的使用易 造成环境污染^[1-2],因此诸如分子筛类的固体酸催 化剂的改性研究一直催化化学家们研究一个重要方 向^[3-4].为了开发环境友好的 CPL 生产工艺,人们 从实验和理论方面进一步对此反应展开了深入研 究. 在实验方面, 各种各样的沸石^[5-8], 介孔材 料^[9]和氧化物^[10]等作为贝克曼重排反应的催化剂 成为研究的热点;在理论计算方面,量子化学的计 算为研究反应的微观机理获取了相当多的有用信 息. 然而基于分子筛庞大的拓扑结构, 如何准确的 计算基元反应中各反应物、中间体和过渡态准确的 能量,反应的能垒以及速率常数依然是一个挑 战^[11]. 最具有突破性的计算结果是 Sirijaraensre 等^[12-13] 应用 ONIOM (B3LYP/6-31g(d, p): MN-

收稿日期:2014-05-20;修回日期:2014-06-26. 基金项目:广东石油化工学院博士启动项目. 作者简介:周建敏(1965-),女,硕士,教授,催化化学. * 通讯联系人, E-mail: mmczjm@126.com. DO)优化结构,然后使用嵌入式 ONIOM (MP2/6-311G(d, p): HF/6-31G(d))精修单点能,并以 SCREEP 描述长程效应,然而基于 MP2 较为费时的 计算和 SCREEP 难以充分包含短程嵌入效应,因此 这种计算方法推广的可行性依然有限.我们继续保 留 ONIOM 模型来描述分子筛骨架和反应的活性部 位,对色散校正采用目前流行的 Grimme 等^[14]开发 的 D3 方法来计算,采用多种密度泛函(DFT)计算 了环己酮肟在 H-ZSM-5 分子筛发生贝克曼重排反 应的反应机理,获取各步基元反应的反应物,产 物,中间体和过渡态的结构与能量信息,分析了反 应的决速步和速率常数,为理论计算方法和实验研 究提供参考.

1 计算模型及方法

从 MFI 分子筛晶胞结构中截取有限的 46T 簇 模型代表 ZSM-5 的孔道结构,该模型包含分子筛框 架周围与孔道效应相关的活性部位,活性位点 T12 位于由十元环组成的椭圆形直筒孔道和圆形的正弦 孔道的相交处^[15].模型终端的悬键用 H 原子饱和, 为了避免整个簇模型在几何优化中变形,终端 Si 和 H 原子的空间坐标被冻结. 在 Si12(T12)位引入 Al 原子替代 MFI 分子筛模型中的 Si 原子, 从而构 建 Brønsted 酸活性中心. 采用 ONIOM2 方法计算反 应体系, 簇模型内部高层 8T 采用 B3LYP/6-31+G (d)理论水平进行计算, 而剩余骨架部分用半经验 PM3 方法进行描述. 在 ONIOM (B3LYP/6-31+G (d): PM3)水平上优化几何结构并进行振动频率分 析,确保所有的能量极小点(反应物,产物和中间 体)无虚频,而过渡态只有唯一的虚频.对 ONIOM (B3LYP/6-31+G(d): PM3)得到的优化结构,进一 步采用 ONIOM (B3LYP/6-31+G(d): HF/6-31+G (d)), B3LYP/6-31+G(d), M062X/6-31+G(d), ωB97XD/6-31+G(d)和 PBE/6-31+G(d)方法进行 全46T的高精度 DFT 单点能计算. 根据 Grimme^[16] 的 D3 方法对 B3LYP, M062X 和 PBE 泛函计算的电 子能量加上色散校正. 所有的簇模型优化和频率计 算全部在 Gaussian09 程序包上执行, 色散校正使用 Grimme 等^[14]开发的 dftd3 程序.为了获取不同温 度下的热力学参数(H,G等),频率计算使用部分

Hessian 矩阵振动分析(PHVA)方法,与实验相关的 温度范围(423~623 ℃)的配分函数计算使用 Speybroeck 等开发的 TAMkin 程序包完成^[17-18].

吸附能使用公式(1)计算:

$$\Delta E_{ads} = E_{complex} - E_{zeolite} - E_{adsorbate}$$
(1)

经色散校正后的 DFT-D 能量使用公式(2)计算:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \tag{2}$$

其中 E_{disp} 项通过 Grimme 的 dftd3 程序计算得 到.

各步基元反应的速率常数使用过渡态理论的艾 林方程计算,如公式(3)所示:

$$k(T) = \frac{k_B T}{c^{\theta} h} \frac{-\Delta G^{\neq \theta}}{RT}$$
(3)

其中 $\Delta G^{\neq \theta}$ 是以 $c^{\theta} = 1 \mod/L$ 为标准状态的标 准活化摩尔吉布斯函数, k_B 为波尔兹曼常数,h为 普朗克常数.

2 结果与讨论

据文献报道,比较普遍接受的贝克曼重排反应 机理是由 Nguyen 等^[19]提出,后经 Bucko 和 Sirijaraensre 等^[12-13,20]完善的 3 步机理.环己酮肟的 贝克曼重排反应机理如图 1 所示: (1)酮肟上的氮 原子在酸性环境下比氧原子更容易被质子化,形成 N-质子化的酮肟,反应第一步是质子从N位迁移到 O位,即1,2-H迁移;(2)N原子插入至环己烷的 六元环中,同时 H₂O从N位脱离转移至相邻C原 子上,即重排步骤;(3)H₂O上的一个H原子迁移 到N原子上,发生分子内的异构生成相应的酰胺.



图 1 H-ZSM-5 催化环己酮肟制 ε-己内酰胺的 贝克曼重排反应机理 Fig. 1 The reaction mechanism for the Beckmann rearrangement of the CHO to obtain ε-caprolactam on the H-ZSM-5

2.1 环己酮肟(CHO)的吸附及1,2-H 转移

反应物 **RC**(N-质子化的 CHO),过渡态 **TS12** 和 **IM2** 的优化结构及部分键长数据如图 2. **RC** 是 CHO 被 H-ZSM-5 的酸性中心吸附的结构,质子 Hz 从沸石框架转移至 CHO 的 N 原子上,形成一个 N—Hz 键,键长为 1.044 Å,而 O1—Hz 的距离较远,为 1.996 Å. **RC** 的吸附能为-53.5 kcal/mol(能量值为 PBE/6-31+G(d) // ONIOM(B3LYP/6-31+G(d): PM3)的计算结果,并包含 D3 色散校正能,若无特别说明时,后续讨论中均沿用此方法),比 Sirijaraensre 课题组^[12]的计算结果略偏大 2.8 kcal/mol.在**TS12**中,Hz 回到沸石框架上,此时 N-Hz 由 1.044 伸长至 1.942 Å,形成氢键 O2—Hz…N,

而 O1-Hz 略微缩短, 变为 1.930 Å. 计算得到 1, 2-H 转移的反应能垒(ΔE_{12})为 22.7 kcal/mol, 与先前 文献报道的结果 21~31 kcal/mol 基本吻合^[12,20]. N-Hz 距离进一步伸长至 2.120 Å, 而 O1-Hz 距离缩 短至1.625 Å,即完成了1,2-H转移,得到中间体 **IM2**,仅仅只有一个很小的稳定化能2.0 kcal/mol 发生,说明氧位吸附的 CHO 的稳定性远不如氮位 吸附的 CHO.



图 2 反应物 **RC**(N-质子化的 CHO), 过渡态 **TS12** 和 **IM2** 优化的几何结构 (为了清晰,省略 CHO 上部分氢原子,键长/Å)

Fig. 2 Optimized geometrical parameters of the RC(N-protonated CHO), TS12 and IM2.

(For clarity, the part of hydrogen atoms on the CHO were omitted for clarity and only the key atoms on zeolite framework remained, bond length in Å)

2.2 重排

重排步过渡态 TS23 和中间体 IM3 的空间结构 及部分结构参数如图 3. 在 TS23 中, 质子 Hz 从沸 石框架迁移至 CHO 的—OH 基, N—O1 键的距离由 1.469 Å 伸长至 2.373 Å, 而 01—Hz 和 01—H1 键 长分别缩短至 0.980 Å 和 0.985 Å, H₂O 分子形成 并分离出来.同时,C1-C2 键断裂,键长由1.506 Å 变为 1.818 Å, 且 C1 原子移向 N 原子形 C1 == N 键, 键长为 1.197 Å. N1, C1 和 C2 三个原子形成 一个似近直角三角形构型,其中 N-C1-C2 的键角为 91.1°, Yamabe 等在简单酮肟的重排过程中也曾发 现过类似的三角形构型[21].计算得到重排步的反 应能垒(ΔE_{23})为23.6 kcal/mol, 明显高于先前的理 论计算结果 15~16 kcal/mol^[12,20]. 一方面可能是 由于沸石框架对中间体的稳定化作用高于过渡态的 结果,相似的现象 Bucko 也有观察到^[20]:另一方 面当水分子被分离出来,存在近程弱相互作用,而 文献[12]的计算基组中并未添加弥散函数,导致计 算结果忽略近程分子间的弱相互作用引起的误 差^[11,23],.在中间体 **IM3**中,N原子向 C2 原子靠 近,N--C2 距离由 2.193 Å 缩短至 1.463 Å,形成 一个七元环的 C₆N⁺碳正离子,独立出来的 H₂O 分 子接近 C1 原子,形成一个 1.398 Å 的 C--O 单键. 显然 **IM3** 可以理解为 C₆N⁺水解后的产物,是一个 相当稳定的中间体,比 **TS23** 的能量低 44 kcal/mol.

2.3 互变异构及产物解附

互变异构步的过渡态 **TS34** 和吸附态产物 **PC**_{ads}的结构参数如图 4. 在 **TS34** 中, H1 原子从— OH 基转移至 N 原子,导致 O1—H1 和 N—H1 键长 分别变为 1.365 Å 和 1.503 Å; N—C1—O1—H1 大 致位于一个平面上,其二面角为 3.2°. 互变异构步 的反应能垒(ΔE_{34})为 18.1 kcal/mol,这与 Sirijaraensre 等^[12]报道的结果 19 kcal/mol 相当接近. 在产物己内酰胺中,H1 原子完全转移至 N 原子, 形成 N—H1 键,键长为 1.038 Å;同时 C1—O1 缩 短至 1.26 Å,接近双键结构.O1—Hz 和 O4—H1 的距离分别为1.505 Å 和1.841 Å,因此得到的己 内酰胺是以吸附态形式存在的,其稳定化能为41.6 kcal/mol,说明是一个相当稳定的吸附态产物.理 论计算进一步表明己内酰胺直接从分子筛上脱附生 成气态己内酰胺产物(**PC**_g)的解吸能为44.5 kcal/ mol,如此高的解吸能说明了产物的脱附较困难,且 会显著影响全反应的速率.因此在工业生产中,通 过引入稀释溶剂(如甲醇)来帮助产物的脱附,减少 产物的聚合和催化剂的积炭^[22].



图 3 过渡态 TS23 和中间体 IM3 优化的几何结构

Fig. 3 Optimized geometrical parameters of the transition state (TS12) and intermediate product (IM3)



图 4 过渡态 **TS34** 和吸附态产物 **PC**_{ads} 优化的几何结构 Fig. 4 Optimized geometrical parameters of the transition state (**TS23**) and the adsorbed product (**PC**_{ads})

2.4 反应势能图

应用几种不同 DFT 泛函计算得到各步反应的

反应能全如表1所示.未经色散校正的DFT 泛函得 到吸附能与Bucko等^[20]报道结果基本一致,吸附

Table 1 Relative Electronic Energies (kcal/mol)	with Zero Po	oint Energies ((ZPE) of Var	ious Consecut	ive Steps for 1	BR reaction ^a	
	$\Delta E_{ m ads}$	ΔE_{12}	ΔE_{23}	ΔE_{34}	$\Delta E_{ m des}$	$\Delta E_{int} \neq$	
OINOM(B3LYP/6-31+G(d): HF/6-31+G(d))	-28.2	22.5	29.5	25.3	17.5	50.8	
B3LYP/6-31+G(d)	-26.9	22.3	25.9	24.4	17.7	46.8	
M062X/6-31+G(d)	-43.7	18.0	32.2	25.0	36.9	49.3	
PBE/6-31+G(d)	-33.0	23.2	25.0	18.1	23.0	46.3	
OINOM(B3LYP/6-31+G(d): HF/6-31+G(d))-D3	-57.5	21.4	27.6	24.5	48.2	48.0	
B3LYP/6-31+G(d)-D3	-56.2	21.2	24.0	23.6	48.4	44.0	
M062X/6-31+G(d)-D3	-49.2	18.0	32.1	25.1	42.6	49.3	
PBE/6-31+G(d)-D3	-53.5	22.7	23.6	18.1	44.6	44.5	
ωB97xD/6-31+G(d)	-53.1	21.9	30.7	25.3	43.8	51.9	
$\operatorname{Periodic}\ \operatorname{DFT}^{\operatorname{b}}$	-30.4	21.1	15.3	9.6	20.6	34.2	
embedded-ONIOM (MP2/6-311G(d,p):HF/6-31G(d))°	-50.7	31.5	16.2	19.0	45.0	35.4	

表1 贝克曼重排各步连续反应的相对电子能量"(包含零点能校正, kcal/mol)

a. ΔE_{ads} , ΔE_{12} , ΔE_{23} , ΔE_{34} , are the various energy contributions defined in Fig. 5 and are calculated using different DFT methods inclusion dispersion corrections; b. periodic DFT method referred as reaction energy diagram in Figure 9 by Bucko et al of reference 20; c. embedded-ONIOM (MP2/6-311G(d, p): HF/6-31G(d)) referred as energetic profile in Figure 6 by Sirijaraensre et al of reference 12.

能约30 kcal/mol, 这个能量明显低估了其真实值. 应用 Grimme 的 D3 方法对 B3LYP, M062X 和 PBE 泛函进行色散校正后,其吸附能大大增加.在没有 直接可比的实验数据参考时,通常会选择从头算或 二阶微扰理论(如 MP2)这类精度更高计算方法的 结果作为参考值. 表 1 中 B3LYP-D3 计算的吸附能 为-56.2 kcal/mol 比 Sirijaraensre 等^[12]的 MP2 结果 高约5.5 kcal/mol. ωB97xD 因改善了长程校正,不 需要添加额外的色散校正, 该泛函和 M062X-D3 的 结果与 MP2 方法相比, 均达到一个"化学精度"允 许的范围之内(0~2.4 kcal/mol)^[11],但这两种方 法的收敛都较困难. 我们选择相对折中的周期性 PBE 泛函来讨论,其经色散校正后的吸附能只比 MP2 方法的高 2.8 kcal/mol, 且各步反应能垒与先 前的研究结果较吻合,得到反应势能图如图5所 示. 在1,2-H转移中, TS12 至 IM2 的稳定化能很 小(2.0 kcal/mol),因此从 RC 至 TS23 可看作一步 反应,全反应的决速步是由1,2-H转移和重排步 共同决定的. 整个反应内部能垒 $\Delta E_{int}^{\neq} = \Delta E_{12} +$

ΔE_{23} - ΔE_{21} , 其值为 44.5 kcal/mol.

2.5 反应速率常数

应用部分 Hessian 矩阵振动分析(PHVA)得到 不同温度下的反应速率常数(k)及吉布斯活化自由 能(ΔG^{\neq})的值列于表 2 中. 在 293 K 时, 慢反应步 为 RC→IM2 和 IM2→IM3, 其速率常数分别为 1.3× 10⁴ 和 3.3×10³ 1/s, 目受到一步极快的逆反应 (IM2→RC, k=1.7×10¹² 1/s)抑制,因此在 293 K 下以 H-ZSM-5 为催化剂贝克曼重排反应进行极其 困难. 当加热至423 K时, $k_{(RC \rightarrow IM2)}$ 与 $k_{(IM2 \rightarrow IM3)}$ 之积 为2.5×10¹¹,与逆反应 k(IM2→BC) = 2.7×10¹² 1/s 相 当,此时即将发生1,2-H转移步生成 O-质子化的 CHO. Marthala 等^[6] 在实验中发现, 在 423 K 时 CHO 的质子化的 N 原子与沸石框架上氢键信号 (-46 ppm)向低场移动了 10 ppm, 也证实 1,2-H 转 移的发生. 当升温至 523 K 时, 在实验中可观察到 3个新 NMR 信号, -237, -260 和-376 ppm, 其中 -260 ppm 为产物己内酰胺引起的^[8,22]. 计算表 明,在523 K时,全反应的有效速率常数达9.04 1/s,



图 5 在 PBE/6-31+G(d))-D3 // ONIOM(B3LYP/6-31+G(d): PM3))理论水平计算得到 H-ZSM-5 催化环已酮肟贝克曼重排的反应势能图

Fig. 5 The energetic profiles along reaction coordinate of the BR reaction of the CHO on H-ZSM-5 at the PBE/6-31+G(d))-D3 // ONIOM(B3LYP/6-31+G(d): PM3) level of theory

表 2 不同温度下的计算得到贝克曼重排反应的活化自由能 (ΔG^{\neq} , kcal/mol)和速率常数 (k, 1/s)

Table 2 Calculated Activation Free Energies and Rate Constants for the BR reaction at different temperatures

 $(\Delta G^{\neq} \text{ in kcal/mol}, k \text{ in 1/s})$

	293 K		393 K		423 K		523 K		623 K	
	ΔG^{\neq}	k								
RC→IM2	23.2	1.3×10 ⁴	23.3	1.3×10 ⁴	23.3	7.3×10 ⁵	23.3	6.7×10^{6}	23.3	3.8×10 ⁷
IM2→RC	2.2	1.7×10 ¹²	2.3	2.4×10 ¹²	2.4	2.7×10 ¹²	2.5	3.4×10 ¹²	2.7	1.2×10 ¹²
IM2→IM3	24.8	3.3×10 ³	24.4	1.4×10 ³	24.3	3.4×10 ⁵	23.9	4.5×10 ⁶	23.5	1.4×10^{7}
IM3→IM2	44.7	6.6×10 ⁻⁵	44.6	3.4×10 ⁻²	44.5	1.6×10 ⁻¹	44.3	1.2×10 ¹	44.0	1.1×10^{2}
IM3 \rightarrow PC _{ads}	19.1	5.2×10 ⁵	19.5	5.4×10 ⁶	19.7	9.7×10 ⁶	20.2	4.8×10 ⁷	20.7	6.8×10 ⁷
$PC_{ads} \rightarrow IM3$	42.6	4.3×10 ⁻⁴	42.9	1.2×10 ⁻¹	43.0	4.6×10 ⁻¹	43.3	2.2×10 ¹	43.7	2.2×10^{2}
$k_{ m eff}{}^{ m a}$	45.8	2.5×10 ⁻⁵	45.4	1.8×10 ⁻²	45.3	9.3×10 ⁻²	44.7	9.04	44.1	1.3×10 ²

a. $k_{\rm eff}$ is an effective reaction rate, calculated in accordance with the reference [20].

产物已经生成,与实验现象相符合.当升温至 623 K 时,反应速率常数为 130 1/s,这也是很多实验在 630 K 左右进行的原因^[5].因此速率常数计算结果 与 Marthala 观察到的实验现象吻合^[8],证实反应机 理的正确性和可靠性.

3 结论

通过 ONIOM(B3LYP/6-31+G(d): PM3)的理 论方法计算了 H-ZSM-5 催化环己酮肟制 ε-己内酰 胺的反应机理.反应势能图说明贝克曼重排反应是 一个典型的3步反应机理,其中1,2-H转移和重排 步共同决定反应速率,是反应的决速步.产物 ε-己 内酰胺在 H-ZSM-5 的解吸能为44.7 kcal/mol,如此 高的解吸能使得产物的脱附较困难,易造成积炭和 催化剂失活.不同的 DFT 方法说明,纯 DFT 方法低 估了反应的吸附能,通过色散校正后,其吸附能达 到与 MP2 计算结果相比拟的精度范围内,但计算 量大为减少.其中 ωB97xD 和 PBE-D3 计算结果较 接近.尽管目前 ωB97xD 在催化反应机理研究方面 并不广泛,显然它是一个很有潜力的 DFT-D 泛函. 不同温度下计算出的速率常数,与实验现象相 吻合.

参考文献:

- [1] Fernández A B, Boronat M, Blasco T, et al. Establishing a molecular mechanism for the beckmann rearrangement of oximes over microporous molecular sieves [J]. Angew Chem, 2005, 117(16): 2422-2425.
- [2] Fernandez A B, Lezcano-Gonzalez I, Boronat M, et al. Study of the beckmann rearrangement of acetophenone oxime over porous solids by means of solid state NMR spectroscopy [J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11 (25): 5134-5141.
- [3] Wang Xiao-xiao(王潇潇), Guo Shao-qing(郭少青), Zhang Wei(张伟), et al. SAPO-11 分子筛合成条件对 其结晶度与催化性能的影响[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2013, 27(4): 295-306.
- [4] LI Bo(李 波), TANG ZHi-cheng(唐志诚), ZHANG Peng(张 鹏), et al. Low cost raw material for one step synthesis of small crystal ZSM-5 molecular sieve[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2013, 27(3): 227-234.
- [5] Cesana A, Palmery S, Buzzoni R, et al. Silicalite-1 deactivation in vapour phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to caprolactam [J]. Catal Today, 2010, 154(3/4): 264-270.
- [6] Fernández A-B, Marinas A, Blasco T, et al. Insight into the active sites for the Beckmann rearrangement on porous solids by in situ infrared spectroscopy [J]. J Catal, 2006, 243(2): 270-277.
- [7] Vaschetto E G, Fernúndez J D, Casuscelli S G, et al. Selectively obtaining ε-caprolactam from cyclohexanone oxime over Al-MCM-41 catalysts [J]. Catal Lett, 2013, 143(4): 333-338.
- [8] Marthala V R R, Jiang Y, Huang J, et al. Beckmann rearrangement of ¹⁵N-cyclohexanone oxime on zeolites sili-

calite-1, H-ZSM-5, and H-[B]ZSM-5 studied by solidstate NMR spectroscopy [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 14812-14813.

- [9] Anilkumar M, Hoelderich W F. Gas phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ε-caprolactam over mesoporous, microporous and amorphous Nb₂O₅/silica catalysts: A comparative study [J]. *Catal Today*, 2012, **198**(1); 289–299.
- [10] Anilkumar M, Hoelderich W F. New non-zeolitic Nbbased catalysts for the gas-phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to caprolactam [J]. J Catal, 2012, 293: 76-84.
- [11] Van Speybroeck V, Van der Mynsbrugge J, Vandichel M, et al. First principle kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(4): 888-899.
- [12] Sirijaraensre J, Limtrakul J. Effect of the acidic strength on the vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over the MFI zeolite: an embedded ONIOM study[J]. Phys Chem Chem Phys, 2009, 11(3): 578-585.
- Sirijaraensre J, Limtrakul J. Vapor-phase beckmann rearrangement of oxime molecules over H-faujasite zeolite
 [J]. ChemPhysChem, 2006, 7(11): 2424-2432.
- [14] Grimme S. http://www.thch.uni-bonn.de/tc.
- [15] Lesthaeghe D, Speybroeck V V, Waroquier M. Theoretical evaluation of zeolite confinement effects on the reactivity of bulky intermediates [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11(26): 5222–5226.
- [16] Frisch M J; Gaussian 09, Revision B. 01 ed.; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2010.
- [17] CMM code. http://molmod.ugent.be/software.
- [18] Ghysels A, Verstraelen T, Hemelsoet K, et al. TAMkin: A versatile package for vibrational analysis and chemical kinetics[J]. J Chem Inf Model, 2010, 50(9): 1736-1750.
- [19] Nguyen M T, Raspoet G, Vanquickenborne L G. A new look at the classical beckmann rearrangement: a strong case of active solvent effect[J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(10): 2552-2562.
- [20] Bucko T, Hafner J, Benco L. Active sites for the vapor phase beckmann rearrangement over mordenite: an ab initio study [J]. J Phys Chem A, 2004, 108: 11388 – 11397.
- [21] Yamabe S, Tsuchida N, Yamazaki S. Is the beckmann rearrangement a concerted or stepwise reaction? a computational study[J]. J Org Chem, 2005, 70(26): 10638-

10644.

[22] Reddy Marthala V, Rabl S, Huang J, et al. In situ solid-state NMR investigations of the vapor-phase beckmann rearrangement of 15N-cyclohexanone oxime on MFI-type zeolites and mesoporous SBA-15 materials in the absence and presence of the additive 13C-methanol[J]. J Catal, 2008, **257**(1): 134-141.

[23] Schuchardt K L, Didier B T, Elsethagen T, et al. Basis set exchange: a community database for computational sciences[J]. J Chem Inf Model, 2007, 47(3): 1045-1052.

Reaction Mechanism of Cyclohexanone Oxime to ε-Caprolactam Catalyzed over H-ZSM-5: An ONIOM Study

WANG Han-lu, ZHOU Jian-min, ZHOU Ru-jin

(College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: The Backman rearrangement reaction mechanism of cyclohexanone oxime to ε -caprolactam over the H-ZSM-5 zeolite was investigated by the ONIOM and DFT methods. All geometry structures optimization were employed ONIOM (B3LYP/6-31+G(d): PM3) method. Based on the optimal configuration, a high single point calculation of complete 46T cluster model were carried out by a variety of density functionals, such as B3LYP/6-31+G(d), PBE/6-31+G(d), M062X/6-31+G(d) and ω B97XD/6-31+G(d). Additional dispersion corrections were calculated by dftd3 program to describe the weak interaction in zeolites for B3LYP, PBE and M062X functionals. The calculation results showed that the precision of the DFT functionals for dispersion correction was greatly improved, which were comparable with the MP2 method. The rate determining step was the first step 1, 2-H shift and rearrangement step, and internal reaction energy barrier was 44.5 kcal/mol. The reaction rate constants indicated that the Beckman rearrangement reaction was very slowly on the H-ZSM-5 at 293-393 K. When the temperature reached 423 K, the forward and reverse reaction rate were about the same, and the reaction occurred. When reached 623 K, the reaction rate constant was 130 1/s.

Key words: beckmann rearrangement; zeolites; DFT; reaction rate constant