

TS-1/H₂O₂分子筛体系溶剂效应及活性中心预测的理论计算

李蒙召^{1*}, 李 慧¹, 杨 志¹, 谢泽民²

¹长治学院化学系, 山西 长治

²朔州市大医院医学装备科, 山西 朔州

收稿日期: 2025年12月16日; 录用日期: 2026年1月12日; 发布日期: 2026年1月19日

摘 要

TS-1/H₂O₂分子筛催化体系因其反应条件温和、原子经济性高等环境友好的特点, 已成为绿色化学领域的关键技术之一, 但关于其微观活性中心的确切结构、溶剂分子的微观作用机制, 仍是当前理论研究的核心。本研究采用密度泛函理论方法, 在B3LYP/6-31G (d, p)理论水平下, 系统探究了溶剂分子(H₂O, CH₃OH)对TS-1/H₂O₂体系的影响及钛氧活性中间体的形成。计算结果表明, 在T10和T8位上, 骨架Ti与H₂O₂作用生成两种钛氧活性中间体, 即五元环的Ti- η^1 (OOH)和三元环的Ti- η^2 (OOH)。溶剂分子可通过直接与钛中心作用形成六配位络合物, 或通过氢键作用被吸附, 其中对Ti- η^1 (OOH)中间体的稳定化作用更强。进一步的丙烯环氧化机理研究表明, 具有三元环结构的Ti- η^2 (OOH)活性中心在反应中断/成键数目更少, 其对应的反应能垒更低, 表现出更高的催化活性。本研究从原子尺度揭示了TS-1/H₂O₂体系的溶剂效应与活性中心特性, 为理性设计高效钛硅分子筛催化剂提供了理论依据。

关键词

TS-1分子筛, 密度泛函理论, 钛氧活性中心, 溶剂效应, 烯烃环氧化

Insights into the Solvent Effects and Active Center Identification for TS-1/H₂O₂ Zeolite: A Computational Study

Mengzhao Li^{1*}, Hui Li¹, Zhi Yang¹, Zemin Xie²

¹Department of Chemistry, Changzhi University, Changzhi Shanxi

²Department of Biomedical Engineering, Grand Hospital of Shuozhou, Shuozhou Shanxi

Received: December 16, 2025; accepted: January 12, 2026; published: January 19, 2026

*通讯作者。

文章引用: 李蒙召, 李慧, 杨志, 谢泽民. TS-1/H₂O₂ 分子筛体系溶剂效应及活性中心预测的理论计算[J]. 化学工程与技术, 2026, 16(1): 52-63. DOI: 10.12677/hjct.2026.161006

Abstract

The TS-1/ H_2O_2 zeolite catalytic system has emerged as one of the key technologies in green chemistry due to its environmentally friendly features, such as mild reaction conditions and high atom economy. However, the exact structure of its microscopic active centers and the detailed mechanism underlying the role of solvent molecules remain central topics in current theoretical research. In this study, the effects of solvent molecules (H_2O , CH_3OH) on TS-1/ H_2O_2 zeolite and the formation of titanium-hydroperoxo intermediates was investigated using density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G (d, p) level. The calculation results show that at the T10 and T8 sites, the framework Ti interacts with H_2O_2 to form two titanium-oxygen active intermediates, namely the five-membered ring $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})$ and the three-membered ring $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})$. Solvent molecules can stabilize the active intermediates by either directly acting with the Ti center to form six-coordinate complexes or being adsorbed via hydrogen-bonding, with a more pronounced stabilizing effect on the $\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})$ intermediate. Further studies on the mechanism of propylene epoxidation showed that the $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})$ active sites with a three-membered ring structure had fewer interruptions/bonds in the reaction, and the corresponding reaction energy barrier was lower, which showed higher catalytic activity. This study reveals the solvent effect and active center characteristics of TS-1/ H_2O_2 zeolite from the atomic scale, which provides a theoretical basis for the rational design of high efficiency titanium silicalite catalysts.

Keywords

TS-1 Zeolite, DFT, Ti-Hydroperoxo Intermediates, Solvent Effects, Olefin Epoxidation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

钛硅分子筛 TS-1 是用钛原子置换 MFI 分子筛骨架中的硅原子而得到的一类杂原子分子筛, 其能以 H_2O_2 为牺牲氧化剂的液相中实现多种有机物(如烯烃环氧化[1]、苯酚羟基化[2]、酮类氨氧化[3]等)的催化氧化, 且反应过程中反应条件温和、副产物为水, 完美契合原子经济与绿色化工的发展理念, 也因此被认为是环境友好型催化领域的典范。

在工业生产中, 烯烃环氧化反应通常在溶剂中进行, 溶剂的种类对反应的转化率、选择性及 H_2O_2 的有效利用率具有决定性影响。大量实验研究表明, 质子性溶剂甲醇在 TS-1 催化的烯烃环氧化反应中表现最优[4]。例如, 在氯丙烯和 1-丁烯的环氧化中, 甲醇介质能显著提升环氧产物选择性和 H_2O_2 利用率[5]。近年来, 研究进一步揭示了溶剂作用的微观机理。理论计算结果表明, 甲醇等质子性溶剂不仅能够通过氢键作用稳定反应体系中的 H_2O_2 及中间体, 更能直接参与质子转移过程, 将 H_2O_2 均裂解离的能垒显著降低约 13 kcal/mol, 从而改变反应路径与决速步[6]。这一发现突破了早期研究认为溶剂仅通过简单配位或介电环境产生影响的观点, 将溶剂效应的理解提升到了协同催化的层次。

溶剂效应的本质被认为与催化反应历程和活性中心的结构密切相关。长期以来, TS-1 与 H_2O_2 作用形成的活性氧物种结构是争议的焦点, 主要集中于两种模型: 端基配位的氢过氧钛物种($\text{Ti}-\eta^1(\text{OOH})$)和侧基配位的过氧钛物种($\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})$) [7]。早期理论研究受限于较小的簇模型(如 $\text{Ti}(\text{OH})_4$), 难以精确模拟分

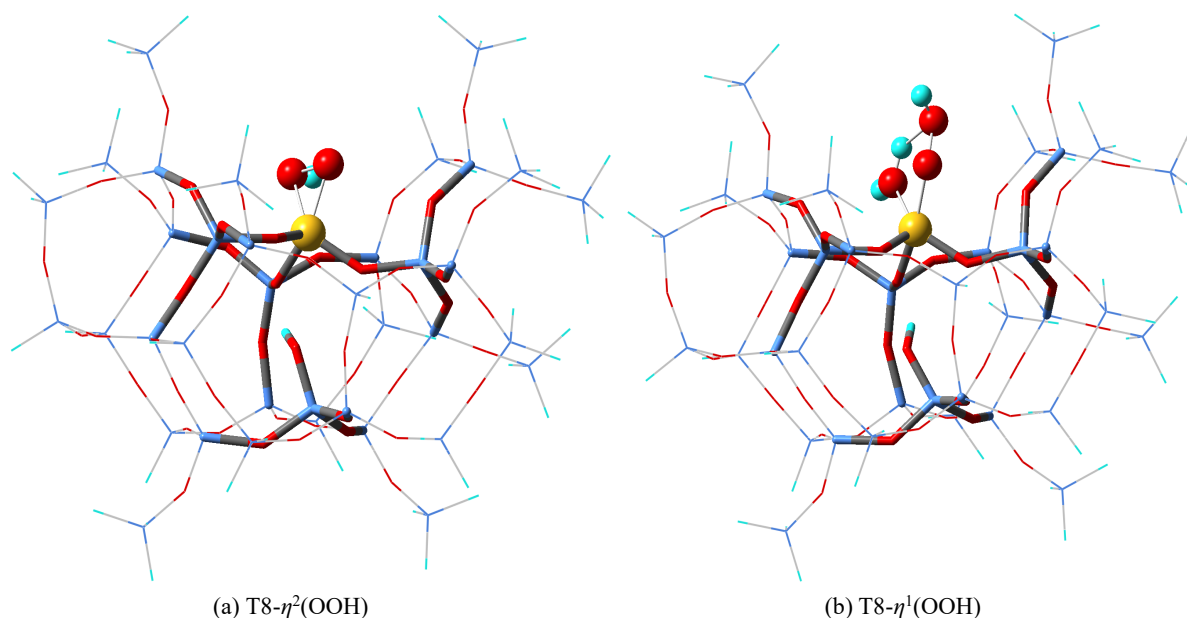
子筛骨架的限域效应,对溶剂作用的评估也不够全面[8]。近期的理论进展强调,采用能体现 TS-1 特征十元环孔道(10MR)的大尺寸簇模型(如 144T)并考虑范德华力修正,对于准确描述反应物吸附、过渡态稳定性和能垒至关重要[9]。此外,近年来的研究在催化剂合成上也取得了重要突破,例如通过聚合物前驱体策略或水蒸气辅助晶化法,成功合成了高骨架钛含量、小晶粒且富含介孔的 TS-1 及其掺杂(如钨掺杂)衍生物,这些材料在丙烯和 1-己烯环氧化中表现出显著提升的催化性能,其本质在于优化了活性位点的可接近性和反应传质过程[10]-[12]。

综上所述,深入理解 TS-1/H₂O₂ 体系中溶剂分子与活性中心的相互作用机制,是关联宏观催化性能与微观分子结构的桥梁,对于推动该绿色催化体系的进一步发展与应用具有根本性意义。本文基于密度泛函理论计算,构建了更贴近真实 TS-1 骨架结构的簇模型,系统研究 H₂O 和 CH₃OH 溶剂分子在 T8 和 T10 活性位点上的吸附行为及其对 Ti- η^1 (OOH)和 Ti- η^1 (OOH)两种钛氧活性中心电子结构和稳定性的影响。在此基础上,进一步以丙烯为模型底物,详细探究了在不同溶剂化活性中心上环氧化反应的微观机理、过渡态结构与反应能垒,旨在从原子与电子层面揭示溶剂效应的物理化学根源,并明确该催化体系中起主导作用的活性中心结构,以期为实验研究和工业催化剂设计提供坚实的理论指导。

2. 计算模型和方法

2.1. 模型选取

TS-1 分子筛具有周期性结构,采用精确的量子力学方法无法对其真实结构进行完全优化,因此依据我们先前对 Ti 落位的研究结果[13] [14],最常用的模型是从分子筛晶体结构中截取七层骨架原子,并且以 Ti 原子为中心向外延伸四层的骨架原子松弛,其余原子的坐标固定的簇模型。另外,文献曾报道用过 ONIOM 模型对烯烃环氧化进行计算和讨论[14] [15]。根据前人计算的一系列结果,本研究从 TS-1 分析筛晶体结构中以 T8、T10 位为中心截取包括周围七层骨架原子的簇模型,最外层末端 O 原子均用 H 原子代替并且方向不发生改变,之后固定 Si-H 键长为 1.460 Å [16]-[19]。在截取簇模型与 H₂O 分子发生水解反应生成三足[Ti(OSi)₃OH]的基础上再与 H₂O₂ 分子构建活性中心结构。截取 T8、T10 位点相关模型见图 1。



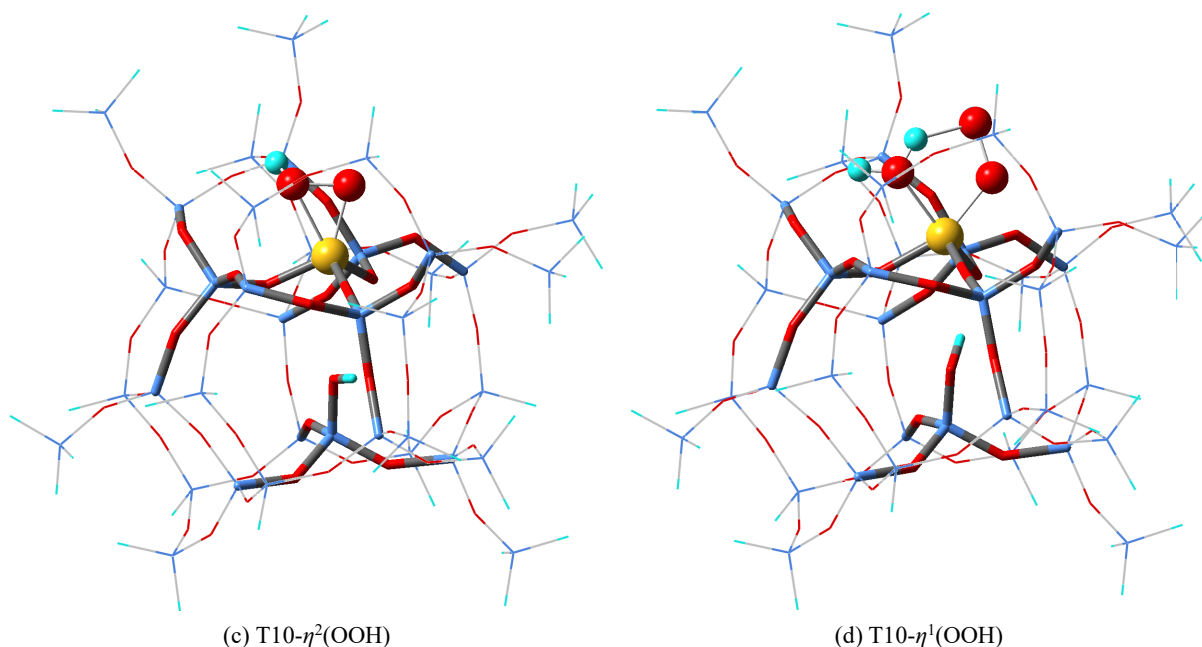


Figure 1. Structure models of active center of Ti-peroxides at T8 and T10 sites in TS-1 zeolite
图 1. TS-1 分子筛 T8 和 T10 位活性中心模型

2.2. 计算方法

所有计算都在 Gaussian 09 程序包[20]中完成。在 T8@38T 和 T10@38T 簇模型中, 结构优化选用密度泛函理论(DFT), 所有原子均在 B3LYP/6-31G(d, p)理论水平下进行, 对优化后溶剂吸附的络合物进行 BSSE 校正[21][22]。在优化后的结构上完成自然键轨道(NBO)计算, NBO 分析在 NBO 3.01 模块进行。对于本论文中所有吸附能的计算都是用优化后的 TS-1 分子筛活性中心吸附溶剂的总能量减去未吸附的 TS-1 分子筛活性中心模型的能量与单分子 H₂O、CH₃OH 能量之和。得到的所有吸附能都是用 BSSE 校正。此外, 烯烃环氧化反应机理活化能的计算是用优化后过渡态簇模型的总能量(E_{TS})减去分子筛的能量($E_{zeolite}$)和底物分子的能量($E_{substrate}$)。吸附能、校正吸附能以及活化能计算公式如下:

$$BE = E_{AC}(AC) - [E_A(A) + E_C(C)]$$

其中, R 代表溶剂分子 H₂O 和 CH₃OH。这里的 AC、A 和 C 分别代表吸附络合物、吸附物(H₂O 或 CH₃OH)、以及 TS-1 分子筛活性中心结构。

$$\Delta E_{ads}(BSSE) = E_{ads} + \Delta E(BSSE)$$

公式中, $\Delta E(BSSE)$ 代表基组重叠误差, 并且是正值。

$$\Delta E_a = E_{TS} - E_{zeolite} - E_{substrate}$$

3. 结果与讨论

3.1. T8 和 T10 位活性中心与溶剂吸附络合物结构优化

在分子筛骨架中 Ti 处于正四面体中心, 为四配位[Ti(OSi)₄]物种。理论计算表明, Ti 的配位数由四增加到五或六的过程从能量上来说是可行的[13]-[15]。当 TS-1 分子筛与 H₂O₂ 形成钛氧活性中心结构时, Ti 为五配位, 因此 Ti 中心可以再吸附一个溶剂配体变为六配位结构或者在 βH 上通过氢键作用吸附。H₂O

和 CH_3OH 分别以 O 进攻 Ti 中心或 βH , 形成 Ti-L 配位络合物或氢键络合物。图 2 和图 3 是优化后得到的不同位点的活性中心吸附溶剂分子形成吸附络合物簇模型放大的局部结构。表 1 和表 2 分别列出 T8 和 T10 位点吸附络合物的部分几何结构参数。

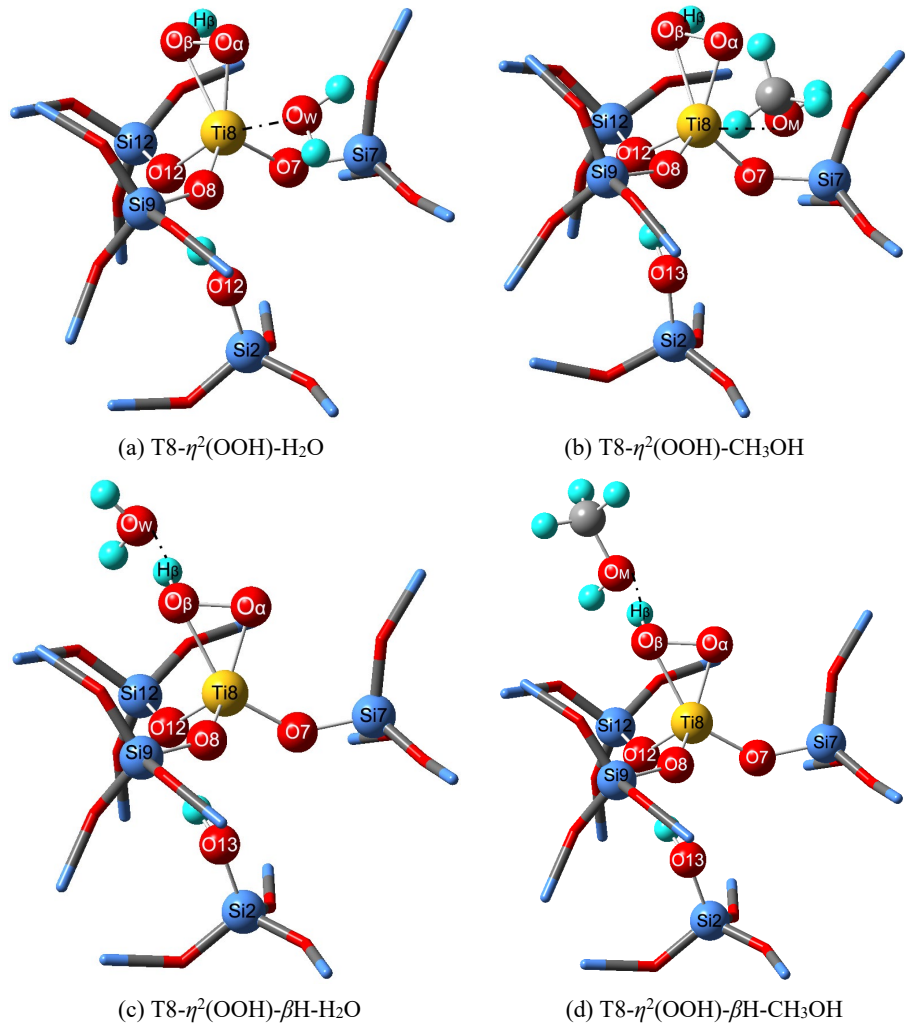


Figure 2. Optimized local structures of adsorption complexes of $\text{Ti8-}\eta^2(\text{OOH})$ species with H_2O and CH_3OH

图 2. $\text{Ti8-}\eta^2(\text{OOH})$ 物种与 H_2O 和 CH_3OH 吸附络合物局部结构

Table 1. Some geometric parameters of optimized adsorption complexes of $\text{Ti8-}\eta^2(\text{OOH})$ with H_2O and CH_3OH

表 1. $\text{Ti8-}\eta^2(\text{OOH})$ 物种与 H_2O 和 CH_3OH 吸附络合物优化后的部分几何结构参数

Adsorption complex	$L(\text{Ti-O}(\text{Si}))/\text{\AA}$	$A(\text{Ti-O-Si})/^\circ$	$L(\text{Ti-O}_\alpha)/\text{\AA}$	$D(\text{Ti-O}_\beta)/\text{\AA}$	$D(\text{Ti}/\beta\text{H-O})/\text{\AA}$	$D(\text{O}_\alpha\text{-O}_\beta)/\text{\AA}$
$\text{Ti8-}\eta^2$	1.798	135.6	1.879	2.142	-	1.467
$\text{Ti8-}\eta^2\text{-H}_2\text{O}$	1.829	134.6	1.879	2.188	2.378	1.456
$\text{Ti8-}\eta^2\text{-CH}_3\text{OH}$	1.824	135.6	1.879	2.216	2.414	1.459
$\text{Ti8-}\eta^2\text{-}\beta\text{H-H}_2\text{O}$	1.804	135.8	1.864	2.086	1.597	1.474
$\text{Ti8-}\eta^2\text{-}\beta\text{H-CH}_3\text{OH}$	1.805	135.7	1.863	2.080	1.557	1.474

L : bond length, A : bond angle, D : distance between atoms.

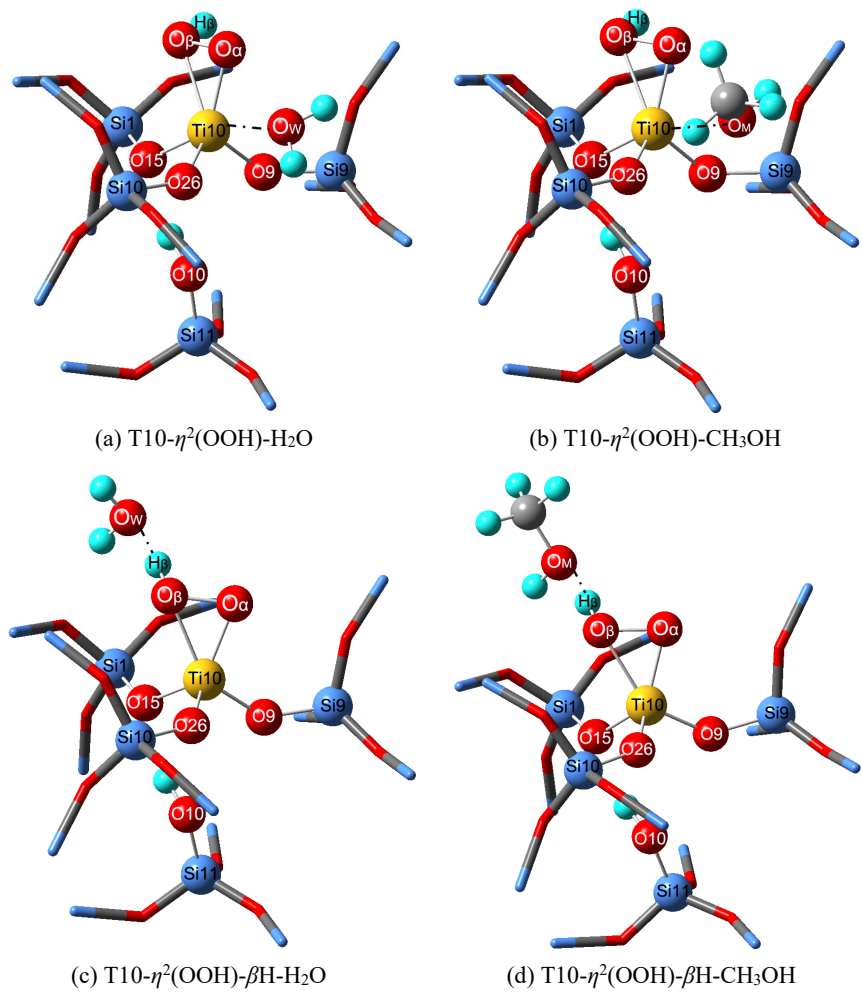


Figure 3. Optimized local structures of adsorption complexes of $\text{Ti10-}\eta^2(\text{OOH})$ species with H_2O and CH_3OH
图 3. $\text{Ti10-}\eta^2(\text{OOH})$ 物种与 H_2O 和 CH_3OH 吸附络合物局部结构

Table 2. Some geometric parameters of optimized adsorption complexes of $\text{Ti10-}\eta^2(\text{OOH})$ with H_2O and CH_3OH
表 2. $\text{Ti10-}\eta^2(\text{OOH})$ 物种与 H_2O 和 CH_3OH 吸附络合物优化后的部分几何结构参数

Adsorption complex	$L(\text{Ti-O}(\text{Si}))/\text{\AA}$	$A(\text{Ti-O-Si})/^\circ$	$L(\text{Ti-O}_\alpha)/\text{\AA}$	$D(\text{Ti-O}_\beta)/\text{\AA}$	$D(\text{Ti}/\beta\text{H-O})/\text{\AA}$	$D(\text{O}_\alpha\text{-O}_\beta)/\text{\AA}$
$\text{Ti10-}\eta^2$	1.798	132.9	1.884	2.175	-	1.469
$\text{Ti10-}\eta^2\text{-H}_2\text{O}$	1.826	131.9	1.873	2.249	2.437	1.461
$\text{Ti10-}\eta^2\text{-CH}_3\text{OH}$	1.833	131.2	1.897	2.343	2.216	1.462
$\text{Ti10-}\eta^2\text{-}\beta\text{H-H}_2\text{O}$	1.819	133.2	1.875	2.085	1.563	1.465
$\text{Ti10-}\eta^2\text{-}\beta\text{H-CH}_3\text{OH}$	1.809	132.8	1.872	2.119	1.622	1.473

从表 1、表 2 可以看出, 当 $\text{Ti-}\eta^2(\text{OOH})$ 活性中心结构吸附 H_2O 和 CH_3OH 溶剂后, Ti-O 键的平均键长由 1.798 $\text{\AA}$ 增加到了 1.805~1.833 $\text{\AA}$ 范围内, 吸附后对骨架结构的影响延伸到了中心原子周围的第二层, 即 Ti-O-Si 平均键角在 $134.6^\circ\sim135.8^\circ$ (Ti8)之间和 $131.2^\circ\sim133.2^\circ$ (Ti10)之间, 但总体来看对吸附前 Ti-O-Si 平均键角影响最大不超过 1.7° 。 Ti-O_α 的键长范围在 1.863~1.897 $\text{\AA}$, 与邹等[23]计算的结果一致; Ti-O_β 的键长范围在 2.080~2.343 $\text{\AA}$ 。 Ti-L ($L = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}$)的距离范围在 2.216~2.437 $\text{\AA}$ 之间。

3.2. 溶剂吸附的吸附能计算

从表 3 可以看到,TS-1 分子筛中 T8 和 T10 位的 η^2 钛氧活性中心结构与溶剂分子的吸附能都是负值,BSSE 校正后吸附能都有明显降低,但仍为负值,这意味着溶剂分子吸附到 Ti 中心在热力学上是有利的过程。但是,钛氧活性物种与溶剂配体的吸附能大小与骨架钛落位点、溶剂分子的类型、以及溶剂分子的吸附位置都有关。总体来看,由于 TS-1 分子筛孔道尺寸及活性中心周围骨架结构的影响,位于直孔道的 T8 位 Ti 中心与溶剂分子的吸附作用为 $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH}$, 氢键作用吸附作用为 $\text{CH}_3\text{OH} > \text{H}_2\text{O}$; 而位于正弦孔道的 T10 位 Ti 中心与溶剂分子的吸附作用为 $\text{CH}_3\text{OH} > \text{H}_2\text{O}$, 氢键作用吸附作用为 $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH}$ 。对于正弦孔道的 T10 位,可能是由于 CH_3OH 分子体积大于 H_2O 分子,与钛氧活性中心及周围骨架原子有更强的范德华作用,导致吸附能增大。

Table 3. Adsorption energies of solvent ligands on Ti8 and Ti10 sites in TS-1/ H_2O_2
表 3. TS-1/ H_2O_2 体系 Ti8 和 Ti10 位吸附 H_2O 和 CH_3OH 溶剂的吸附能

Ti-peroxide complex	$\Delta E_{\text{ads}}/(\text{kcal/mol})$	
	B3LYP/6-31G(d, p)	
	uncorrected	BSSE corrected
Ti8- η^2 - H_2O	-15.86	-6.15
Ti8- η^2 - CH_3OH	-13.72	-5.20
Ti8- η^2 - βH - H_2O	-17.52	-11.08
Ti8- η^2 - βH - CH_3OH	-16.98	-10.81
Ti10- η^2 - H_2O	-11.08	-3.19
Ti10- η^2 - CH_3OH	-18.96	-11.09
Ti10- η^2 - βH - H_2O	-20.89	-13.83
Ti10- η^2 - βH - CH_3OH	-15.63	-10.01

3.3. NBO 电荷分析

自然键轨道分析(NBO)方法采用 Lewis 结构,对分子的波函数进行分析。Ti 原子作为 Lewis 酸中心,其正电性越高,越有利于与溶剂分子的吸附作用。NBO 分析还需要考察活性中心上的 O_β 、 O_α 原子,其中 O_α 为亲电活性中心, O_α 原子正电性越高,氧化能力越强。表 4 列出了 T8、T10 位点活性中心 $\text{Ti}-\eta^2(\text{OOH})$ 结构部分原子的 NBO 电荷。从表中可以看出, Ti 原子所带正电荷为 $\text{T8} > \text{T10}$ 位,所以对于水分子这样的小分子的吸附能力为 $\text{T8} > \text{T10}$ 位,这与水分子的吸附能是一致的;而对于 CH_3OH 分子来说,其体积大于 H_2O 分子,与正弦孔道的 T10 位钛氧活性中心及周围骨架原子有更强的范德华作用,导致吸附能增大。此外,对于通过氢键作用的吸附来说, H_β 的正电性基本一致,氢键吸附位置的空间限域效应的影响较 Ti 中心小,所以小分子 H_2O 更易吸附。 O_α 作为亲电活性中心,其正电性为 $\text{T8} > \text{T10}$,两个位点的 Ti 中心吸附 CH_3OH 之后使得 O_α 的正电性降低,吸附 H_2O 分子使得 O_α 的正电性略有升高(T8 位升高 0.002 e, T10 位升高 0.006 e),而 T8 氢键位置的吸附对 O_α 的正电性影响较 T10 小,分别为-0.001 e 和-0.003 e (T10 位为-0.006 e 和-0.012 e)。

Table 4. NBO charges of and $\text{Ti}-\eta^2$ and adsorption complexes in TS-1 zeolite calculated at B3LYP/6-31G(d, p)
表 4. B3LYP/6-31G(d, p)计算得到的 TS-1 分子筛中 $\text{Ti}-\eta^2$ 以及吸附络合物的 NBO 电荷

NBO charges	q (Ti)/e	q (O_α)/e	q (O_β)/e	q (H_β)/e
$\text{Ti8}-\eta^2$	1.494	-0.347	-0.479	0.539
$\text{Ti8}-\eta^2-\text{H}_2\text{O}$	1.490	-0.345	-0.473	0.533
$\text{Ti8}-\eta^2-\text{CH}_3\text{OH}$	1.509	-0.371	-0.477	0.533
$\text{Ti8}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	1.499	-0.348	-0.506	0.541
$\text{Ti8}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{CH}_3\text{OH}$	1.499	-0.350	-0.505	0.541
$\text{Ti10}-\eta^2$	1.469	-0.354	-0.478	0.524
$\text{Ti10}-\eta^2-\text{H}_2\text{O}$	1.467	-0.340	-0.476	0.518
$\text{Ti10}-\eta^2-\text{CH}_3\text{OH}$	1.468	-0.381	-0.496	0.525
$\text{Ti10}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	1.462	-0.359	-0.486	0.540
$\text{Ti10}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{CH}_3\text{OH}$	1.481	-0.366	-0.505	0.539

通过二阶微扰稳定化能分析发现, 在 $\text{Ti8}-\eta^2(\text{OOH})$ 结构中, Ti 以 $4p_z^*$ 轨道与 O_β 的 $2p_z$ 轨道产生相互作用, 轨道能量分别为 32.15 kcal/mol ($\text{Ti8}-\eta^2$), 36.88 kcal/mol ($\text{Ti8}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{H}_2\text{O}$), 37.77 kcal/mol ($\text{Ti8}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{CH}_3\text{OH}$), 11.44 kcal/mol ($\text{Ti8}-\eta^2-\text{H}_2\text{O}$), 11.89 kcal/mol ($\text{Ti8}-\eta^2-\text{CH}_3\text{OH}$), 均形成共价配键, 表明 $\text{Ti8}-\eta^2(\text{OOH})$ 活性中心结构中的 Ti 中心具有五配位对称结构。

3.4. 丙烯环氧化反应

邹等[23]通过理论计算表明, 当乙烯吸附在活性中心时的吸附能仅为-2.11 kcal/mol, 氯丙烯吸附在活性中心时的吸附也仅为-2.98 kcal/mol, 均吸附在 Ti 中心上, 这些吸附能都在-4.0 kcal/mol 以下, 即吸附能过小, 假定环氧化反应机理中烯烃吸附过程并没有发生, 这与 Sever 等[24]认为是一致的, H_2O_2 与分子筛之间的吸附是化学吸附并占主导作用, 烯烃并没有参与竞争吸附, 与分子筛的吸附为物理吸附, 并且比溶剂吸附还弱, 因此吸附能可忽略不计, 所以, 所有反应物为活性中心与自由的烯烃分子。T8 位各反应的过渡态的结构模型如图 4 所示, T10 有着和 T8 位类似的各反应的过渡态的结构模型, 几何结构参数列于表 5。

Table 5. Geometric parameters of transition state for the epoxidation of propylene on different active centers in TS-1/ H_2O_2 (Å)

表 5. TS-1/ H_2O_2 体系不同活性中心上丙烯环氧化过渡态结构参数(Å)

Epoxidation catalysts	Transition-State						
	Ti-OSi	Ti- O_α	Ti- O_β	$\text{O}_\alpha-\text{O}_\beta$	Ti- O_γ	O-C1	O-C2
$\text{Ti8}-\eta^2$	1.812	1.905	2.011	1.762	-	2.223	2.224
$\text{Ti8}-\eta^1$	1.821	1.991	2.022	1.810	2.263	2.260	2.151
$\text{Ti8}-\eta^2-\text{H}_2\text{O}$	1.826	1.944	2.036	1.776	-	2.171	2.329
$\text{Ti8}-\eta^2-\text{CH}_3\text{OH}$	1.828	2.018	1.987	1.767	-	2.242	2.229
$\text{Ti8}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	1.827	1.911	1.926	1.774	-	2.227	2.177
$\text{Ti8}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{CH}_3\text{OH}$	1.822	1.906	1.943	1.775	-	2.178	2.248
$\text{Ti10}-\eta^2$	1.815	1.933	2.008	1.767	-	2.175	2.254
$\text{Ti10}-\eta^1$	1.845	2.115	3.084	1.774	1.922	2.440	2.175
$\text{Ti10}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{H}_2\text{O}$	1.833	1.929	1.939	1.781	-	2.163	2.219
$\text{Ti10}-\eta^2-\beta\text{H}-\text{CH}_3\text{OH}$	1.830	1.938	1.935	1.767	-	2.223	2.246

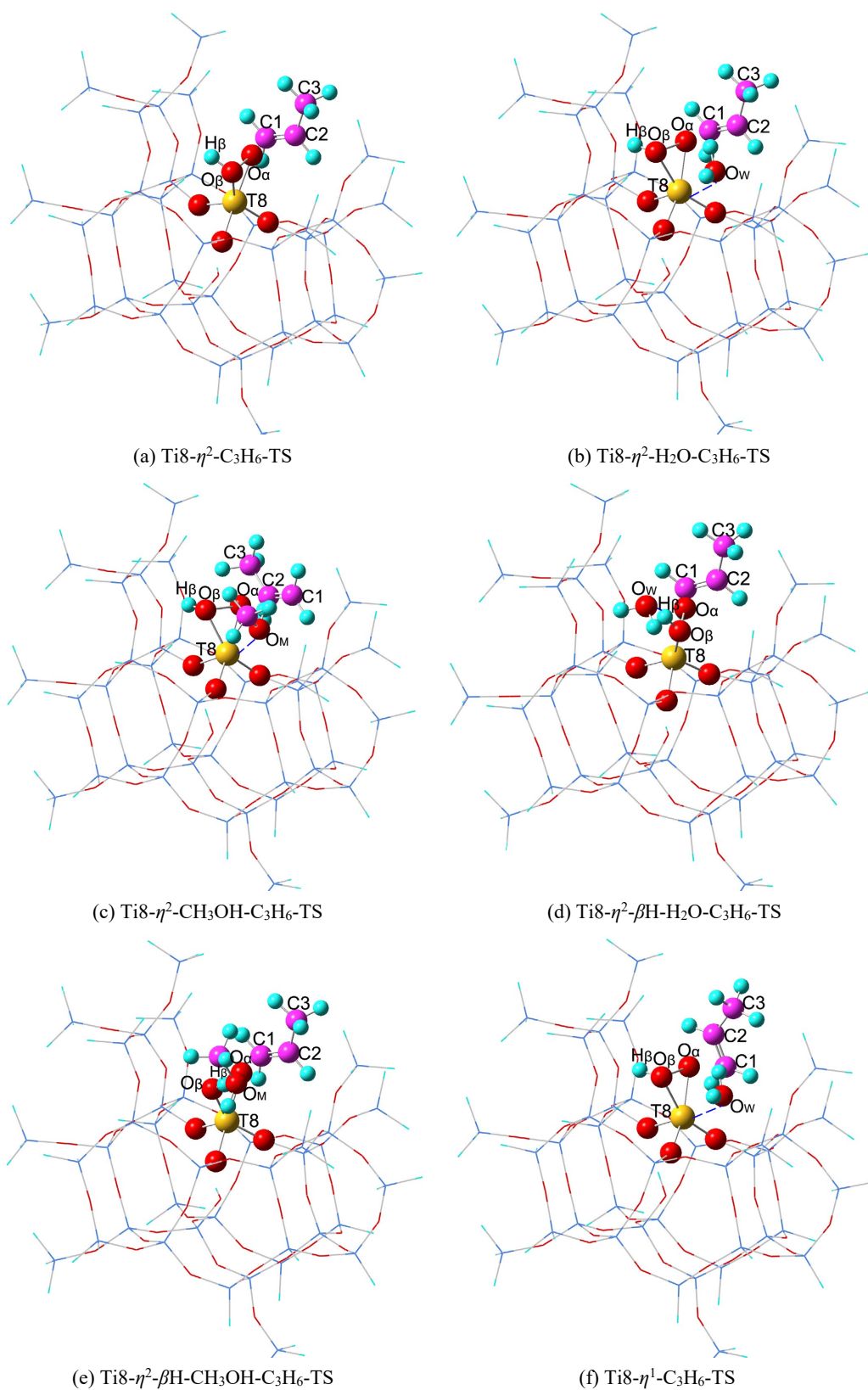


Figure 4. Structure models for transition state of propylene epoxidation on active centers in TS-1 zeolite
图 4. TS-1 分子筛活性中心上丙烯环氧化过渡态结构模型

Ti8- η^2 活性中心与丙烯反应的过渡态的结构中, Ti-OSi 中 Ti-O 键长为 1.812 Å, Ti-O _{α} 的键长为 1.905 Å, 与反应之前相比分别增加了 0.014、0.026 Å, Ti-O _{β} 的键长为 2.011 Å, 与反应之前相比减少了 0.131 Å, 有溶剂水存在的条件下, Ti8- η^2 -H₂O 活性中心与丙烯反应的过渡态的结构中, Ti-O _{α} 的键长为 1.944 Å, Ti-O _{β} 的键长为 2.036 Å, 与 Sinclair 与 Catlow [7] 计算的 TS-1 分子筛活性中心和丙烯环氧化反应的结果基本一致, Ti- η^1 活性中心与丙烯反应的过渡态的结构中, Ti-O _{α} 的键长和 Ti-O _{β} 的键长都较 Ti- η^2 结构的键长长, 这一趋势与 Vayssilov 等 [25] 计算结果一致。Ti- η^2 活性中心在形成过渡态时, Ti-O _{α} 的键长增加了 0.026 Å, Ti-O _{β} 的键长缩短了 0.203 Å, O _{α} -O _{β} 的键长增加了 0.295 Å, O _{α} 与 C1 和 C2 的距离逐渐接近, O-C1 的距离为 2.223 Å, O-C2 的距离为 2.224 Å, Ti8- η^1 活性中心在形成过渡态时, Ti-O _{α} 的键长增加了 0.197 Å, Ti-O _{β} 的键长缩短了 0.004 Å, O _{α} -O _{β} 的键长增加了 0.319 Å, O _{α} 与 C1 和 C2 的距离逐渐接近, O-C1 的距离为 2.260 Å, O-C2 的距离为 2.151 Å, 以上数据分析发现, Ti8- η^1 活性中心上的 Ti-O _{α} 和 Ti-O _{β} 的键长变化比 Ti8- η^2 结构的键长变化范围大, Ti8- η^1 活性中心上 O-C1 和 O-C2 的平均距离变化较大, 说明 Ti8- η^1 活性中心与丙烯反应形成过渡态时, Ti-O _{α} 、O _{α} -O _{β} 、H-O _{γ} 的键长逐渐增加直至断键, O-C1、O-C2、H-O _{β} 的键长逐渐缩短直至成键, 在这个反应过程需要大量的能量即活化能较高, 而 Ti8- η^2 活性中心上各个键长的变化范围都小于 Ti8- η^1 活性中心上键长的变化, 所以活化能较低, 由以上结果可知, Ti8- η^2 -OOH 活性中心的活化能垒小于 Ti8- η^1 活性中心。虽然 Ti8- η^2 -H₂O、Ti8- η^2 -CH₃OH 活性中心的 Ti-O _{α} 、Ti-O _{β} 的键长变化范围不大, 但是 Ti8- η^2 活性中心上吸附溶剂分子而产生空间位阻等因素而导致能量略高。

3.5. 过渡态能量分析

在计算过渡态时均采用 B3LYP 泛函, 双齿配体(Ti- η^2)各活性中心与丙烯环氧化反应的活化能垒如图 5 所示分别为 5.05 kcal/mol (Ti8- η^2), 6.95 kcal/mol (Ti10- η^2), 10.26 kcal/mol (Ti8- η^2 - β H-H₂O), 9.11 kcal/mol (Ti10- η^2 - β H-H₂O), 6.97 kcal/mol (Ti8- η^2 - β H-CH₃OH), 8.06 kcal/mol (Ti10- η^2 - β H-CH₃OH), 16.06 kcal/mol (Ti8- η^2 -H₂O), 18.07 kcal/mol (Ti8- η^2 -CH₃OH), 以上结果与 Wells 等 [26] 计算丙烯环氧化反应的结果基本一致, 与 Sever 等人 [24] 计算的结果略有降低。而单齿配体(Ti- η^1)各活性中心与丙烯环氧化反应的活化能垒分别为 12.37 kcal/mol (Ti8- η^1), 21.87 kcal/mol (Ti10- η^1)。值得注意的是, Ti8- η^1 与丙烯环氧化反应的过渡态结构中, 其构型变成了 Ti8- η^2 -H₂O 结构, 而 Ti10- η^1 活性中心与丙烯环氧化反应的活化能明显高于在 Ti10- η^2 活性中心上的活化能垒。这表明, 形成分子内氢键的五元环活性中心并没有使其活性提高, 在不同活性中心结构上, 丙烯环氧化反应的活化能垒按照下列顺序升高: Ti- η^2 -OOH < Ti- η^1 -OOH, 结合轨道稳定化能分析结果表明, 双齿配体(Ti- η^2)各活性中心可以降低活化能, 是最可能的烯烃环氧化活性中心结构。

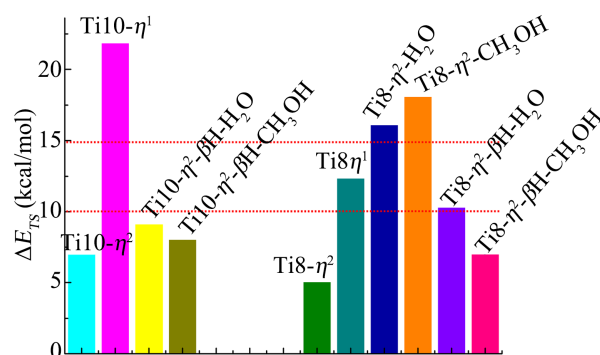


Figure 5. Energies transition states for the propylene epoxidation reaction relative to the separated reactants

图 5. 不同反应物与丙烯环氧化反应的过渡态能量

4. 结论

本研究采用 DFT 计算系统探究了 TS-1/H₂O₂ 催化体系中溶剂效应及钛氧活性中心的结构与反应特性, 主要结论如下:

1) 活性中心结构确认: 在 TS-1 分子筛的 T8 与 T10 活性位点上, 骨架 Ti 与 H₂O₂ 作用可形成两种钛氧活性中间体——五元环结构的 Ti- η^1 (OOH) 和三元环结构的 Ti- η^2 (OOH)。溶剂分子(H₂O, CH₃OH)可通过直接与 Ti 中心配位形成六配位络合物, 或通过氢键作用被吸附在活性中心附近。计算表明, 溶剂分子对 Ti- η^1 (OOH) 中间体的稳定化作用更为显著。

2) 溶剂效应的微观机制: 溶剂的吸附行为受骨架钛落位(T8/T10)、溶剂类型及吸附位置(配位/氢键)共同影响。位于直孔道的 T8 位点对 H₂O 的配位吸附更强, 而位于正弦孔道的 T10 位点则对 CH₃OH 的配位吸附更优, 这与其孔道尺寸和空间限域效应导致的范德华相互作用差异有关。NBO 电荷分析进一步揭示了 Ti 中心正电性及亲电 O_a 电荷分布受溶剂影响的规律, 为理解溶剂调变电子结构提供了依据。

3) 主导活性中心与反应机理: 丙烯环氧化反应的机理及能垒计算表明, 具有三元环结构的 Ti- η^2 (OOH) 活性中心在反应中断/成键数目更少, 几何结构变化幅度更小, 其对应的反应能垒(~9.22 kcal/mol)显著低于 Ti- η^1 (OOH) 中心(~29.24 kcal/mol)。因此, Ti- η^2 (OOH) 是 TS-1/H₂O₂ 体系中起主导作用的高活性中心。溶剂分子(尤其是通过配位吸附)会引入一定的空间位阻, 导致 Ti- η^2 (OOH) 中心上的反应能垒略有升高, 但并未改变其相较于 Ti- η^1 (OOH) 的活性优势顺序。

4) 理论指导意义: 本研究从原子与电子尺度阐明了 TS-1/H₂O₂ 体系的溶剂效应根源与活性中心本质, 明确了 Ti- η^2 (OOH) 为关键活性物种。该认识为理性设计高性能钛硅分子筛催化剂提供了重要理论依据: 未来可通过优化分子筛孔道结构(如合成富含十元环、具有介孔的 TS-1)以促进 Ti- η^2 (OOH) 的形成与底物接近, 并审慎选择或设计溶剂以平衡其稳定活性中心与最小化空间位阻的双重效应, 从而进一步提升烯烃环氧化等反应的催化效率与选择性。

基金项目

长治学院校级应用型项目(XN0757), 长治学院校级教改项目(XN0685)。

参考文献

- [1] Song, X., Yang, L., Chang, X., Miao, S. and Zhang, H. (2024) Synthesis of NaLTA Zeolite Confined CuO Catalysts and Superior Catalytic Properties for Alkene Epoxidation with H₂O₂ as Oxidant. *Inorganic Chemistry Communications*, **170**, Article 113453. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113453>
- [2] Chu, X., Gao, X., Yue, Y., Dou, H., Liu, M., Yang, X., *et al.* (2025) Deactivation and Regeneration through Vapor-Phase Titanium Supplementation of Hierarchical TS-1 Zeolite for the Hydroxylation of Phenol. *Microporous and Mesoporous Materials*, **397**, Article 113775. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113775>
- [3] Wang, J., Duan, N., Li, P., Liu, Y., Wu, X. and Li, B. (2024) Recent Advances in the Synthesis and Application of TS-1 Zeolite for Green Catalytic Oxidation. *Advanced Sustainable Systems*, **9**, Article 2400719. <https://doi.org/10.1002/adsu.202400719>
- [4] Fan, W., Duan, R., Yokoi, T., Wu, P., Kubota, Y. and Tatsumi, T. (2008) Synthesis, Crystallization Mechanism, and Catalytic Properties of Titanium-Rich TS-1 Free of Extraframework Titanium Species. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 10150-10164. <https://doi.org/10.1021/ja7100399>
- [5] 高焕新, 卢文奎, 陈庆龄. 钛硅分子筛 TS-1 催化氯丙烯环氧化反应动力学研究[J]. 催化学报, 2002(1): 3-8.
- [6] Xu, H., Xu, H. and Cheng, D. (2022) Resolving the Reaction Mechanism for Oxidative Hydration of Ethylene toward Ethylene Glycol by Titanosilicate Catalysts. *ACS Catalysis*, **12**, 9446-9457. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01160>
- [7] Sinclair, P.E. and Catlow, C.R.A. (1999) Quantum Chemical Study of the Mechanism of Partial Oxidation Reactivity in Titanosilicate Catalysts: Active Site Formation, Oxygen Transfer, and Catalyst Deactivation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 1084-1095. <https://doi.org/10.1021/jp9821679>
- [8] Sever, R.R. and Root, T.W. (2003) DFT Study of Solvent Coordination Effects on Titanium-Based Epoxidation Catalysts.

- Part One: Formation of the Titanium Hydroperoxo Intermediate. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 4080-4089. <https://doi.org/10.1021/jp026056s>
- [9] Zhang, R., Li, H., Lv, W., Wang, S., Jiao, W., Guo, Y., *et al.* (2025) Alcohol-Assisted Synthesis of Framework Ti-Rich TS-1 Zeolites for the Epoxidation of 1-Hexene. *Catalysis Science & Technology*, **15**, 6049-6058. <https://doi.org/10.1039/d5cy00874c>
- [10] Ouyang, Y., Du, N., Xiong, X., Hu, Q., Sun, H., Li, T., *et al.* (2024) Preparation of Hierarchical TS-1 Zeolites from Ordered Macroporous-Mesoporous Carbon Templates for Efficient Chloropropene Epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **371**, Article 113089. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113089>
- [11] Dai, W., Zhao, J., Liu, Z., Wang, Y., Zheng, J. and Li, R. (2024) Lysine-Assisted Synthesis of Plate-Like TS-1 Zeolite for 1-Hexene Epoxidation. *Materials Today Sustainability*, **27**, Article 100943. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100943>
- [12] Alvear, M., Orabona, F., Eränen, K., Lehtonen, J., Rautiainen, S., Di Serio, M., *et al.* (2023) Epoxidation of Light Olefin Mixtures with Hydrogen Peroxide on TS-1 in a Laboratory-Scale Trickle Bed Reactor: Transient Experimental Study and Mathematical Modelling. *Chemical Engineering Science*, **269**, Article 118467. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118467>
- [13] Li, M., Yan, X., Zhu, M. and Zhou, D. (2020) Theoretical Investigation on the Spectroscopic Properties and Catalytic Activities of the Ti-Hydroperoxo Intermediates in Titanosilicate Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **299**, Article 110133. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110133>
- [14] Li, M., Yan, X., Zhu, M., Wang, M. and Zhou, D. (2018) Insight into the Stereoselectivity of TS-1 in Epoxidation of Cis/Trans-2-Hexene: A Computational Study. *Catalysis Science & Technology*, **8**, 4975-4984. <https://doi.org/10.1039/c8cy01631c>
- [15] Chu, Y., Li, G., Huang, L., Yi, X., Xia, H., Zheng, A., *et al.* (2017) External or Internal Surface of H-ZSM-5 Zeolite, Which Is More Effective for the Beckmann Rearrangement Reaction? *Catalysis Science & Technology*, **7**, 2512-2523. <https://doi.org/10.1039/C7CY00377C>
- [16] To, J., Sokol, A.A., French, S.A. and Catlow, C.R.A. (2008) Hybrid QM/MM Investigations into the Structure and Properties of Oxygen-Donating Species in Ts-1. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 7173-7185. <https://doi.org/10.1021/jp066448p>
- [17] Qin, Q., Liu, H., Guo, Y., Wang, B., Zhu, J. and Ma, J. (2023) Insights into the Mechanism of the Solvolysis of Propylene Oxide over Titanium Silicalite-1: A Theoretical Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **25**, 21358-21375. <https://doi.org/10.1039/d3cp01696j>
- [18] Qin, Q., Guo, Y., Liu, H., Ma, J., Zhu, J. and Wang, B. (2023) Effect of the Bipodal Ti Species on Activity and Selectivity of Propylene Epoxidation with H₂O₂ over TS-1: A Theoretical Study. *Molecular Catalysis*, **543**, Article 113147. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113147>
- [19] Dong, J., Zhu, H., Xiang, Y., Wang, Y., An, P., Gong, Y., *et al.* (2016) Toward a Unified Identification of Ti Location in the MFI Framework of High-Ti-Loaded TS-1: Combined EXAFS, XANES, and DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 20114-20124. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05087>
- [20] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., *et al.* (2013) Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc.
- [21] Yang, G., Pidko, E.A. and Hensen, E.J.M. (2013) Structure, Stability, and Lewis Acidity of Mono and Double Ti, Zr, and Sn Framework Substitutions in BEA Zeolites: A Periodic Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 3976-3986. <https://doi.org/10.1021/jp310433r>
- [22] Becke, A.D. (1988) Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, **38**, 3098-3100. <https://doi.org/10.1103/physreva.38.3098>
- [23] 邹晶, 范志琳, 姜丽莎, 等. Ti-MWW 分子筛钛氧活性中心与溶剂分子吸附作用的理论研究[J]. 物理化学学报, 2016, 32(4): 935-942.
- [24] Sever, R.R. and Root, T.W. (2003) DFT Study of Solvent Coordination Effects on Titanium-Based Epoxidation Catalysts. Part Two: Reactivity of Titanium Hydroperoxo Complexes in Ethylene Epoxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 4090-4099.
- [25] Vayssilov, G.N. and van Santen, R.A. (1998) Catalytic Activity of Titanium Silicalites—A DFT Study. *Journal of Catalysis*, **175**, 170-174. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2013>
- [26] Wells, D.H., Joshi, A.M., Delgass, W.N. and Thomson, K.T. (2006) A Quantum Chemical Study of Comparison of Various Propylene Epoxidation Mechanisms Using H₂O₂ and TS-1 Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 14627-14639.