

# 超强酸催化巯基乙酸甲酯化的分子动力学模拟

Molecular Dynamics Simulation of Interaction Between Category of Superacid Catalyst and Methyl mercaptoacetate

赵爱明, 张革新

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

ZHAO Ai-ming, ZHANG Ge-xin

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**摘要:** 为寻找巯基乙酸甲酯化过程中可代替硫酸的催化剂, 利用 hyperchem 7.5 软件在 OPLS 力场下, 选用分子动力学方法模拟了超强酸类催化剂在不同温度条件下与巯基乙酸, 甲醇的相互作用。经过计算得出势能数据分析, 310~340K 为其相互作用的适宜温度范围,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  为其反应较好的催化剂。

**关键词:** 巯基乙酸; 甲醇; 超强酸类催化剂; 分子动力学

**中图分类号:** TQ013.2; TQ032.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0336-03

**Abstract:** In order to find the catalyst that can replace the sulfate in the esterification reaction of the methyl mercaptoacetate, the molecular dynamics simulation of the interaction between the category of the superacid catalyst, mercaptoacetic acid and methanol at different temperature was carried out with opsls force field by hyperchem 7.5 soft in this paper. Analyzed the potential energy data, their suitable temperature range is 310~340K, and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  is able for better response as their catalyst.

**Key words:** mercaptoacetic acid; methanol; category of the superacid catalyst; molecular dynamics

巯基乙酸甲酯, 化学名称: 硫代乙醇酸甲酯、氢硫基乙酸甲酯等, 是一种无色透明油状液体, 溶于水, 有蒜素臭味, 是合成农药、医药、烟用香料和食品香料的重要中间体<sup>[1]</sup>。巯基乙酸与甲醇进行酯化反应是其主要生产方式。目前工业上酯的生产通常就是采用硫酸作催化剂, 它价廉易得, 催化效率较高。在巯基乙酸甲酯化过程中, 浓硫酸也是常用的催化剂<sup>[2]</sup>, 但是该法催化剂对设备腐蚀严重、副反应多、后处理复杂、环境污染严重<sup>[3]</sup>。寻找可代替硫酸的催化剂是这一个领域研究任务。其中林昌志用某种催化剂成功地合成了该产品<sup>[4]</sup>。但是, 由于技术保密等原因, 林昌志究竟采用了哪种催化剂, 一直不为人们所知。所以寻找巯基乙酸甲酯化过程中可代替硫酸的催化剂仍然是一个研究热点。

超强酸作为替代浓硫酸的催化剂的研究已引起人们的关注。超强酸按负载物和载体可分多种, 其活性和选择性同制备的原料(前驱体)、制备方法和助剂的添加有较大的关系<sup>[5-7]</sup>。研究较多的超强酸是  $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  型金属氧化物超强酸<sup>[8]</sup>。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$  体系的酸性与表面 S-M 配合物种类有关, 它是以金属氧化物为底物,  $\text{SO}_4^{2-}$  为助剂, 生成硫助金属氧化物, 而不是金属硫酸盐<sup>[9]</sup>。

超强酸是指酸强度比 100% 的硫酸还要强的酸, 即哈梅特酸度函数  $\text{H}_0 < -11.94$  的酸。由于其能在较温和的条件下活化酸催化反应, 还具有选择性高, 副反应少, 易和反应物分离, 对设备不腐蚀, 可重复使用, 废催化剂处理简单, 对环境污染少等优点, 而迅速成为催化剂领域中的研究热点, 并代替传统的酸催化剂广泛应用于有机反应中。超强酸作为一种新型催化剂材料, 是一种对环境友好的绿色化学催化剂<sup>[10]</sup>。

选用超强酸类催化剂有:  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 利用 hyperchem 7.5 软件, 在 opsls 力场下, 选择分子动力学(MD)方法将以上超强酸类催化剂用于模拟合成巯基乙酸甲酯, 通过对势能数据的分析, 得出巯基乙酸, 甲醇与超强酸类催化剂之间相互作用的适宜温度以及最佳催化剂。

## 1 实验材料和方法

利用 hyperchem 7.5 软件构建出  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 甲醇和巯基乙酸结构, 然后分别保存为单体结构数据文件。

利用 hyperchem 7.5 软件, 在 OPLS 力场对上述一种单体结构、合并的两种单体结构, 以及合并的 3 种

单体结构等 3 种单体各种可能的情况进行构象优化, 收敛标准为  $0.1 \text{ kcal/mol}$  ( $0.418 \text{ kJ/mol}$ )。然后以优化后的结构为基础, 分别对各种可能的情况在 OPLS 力场进行分子动力学模拟, 模拟条件为: 温度从  $270 \text{ K}$  到  $370 \text{ K}$ , 每隔  $10 \text{ K}$  为一个模拟温度; 时间步长为  $0.5 \text{ fs}$  ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ )。模拟时间共  $20.2 \text{ ps}$  ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ), 用  $0.1 \text{ ps}$  从  $0 \text{ K}$  升到模拟温度, 在模拟温度进行  $20 \text{ ps}$  模拟, 再用  $0.1 \text{ ps}$  从模拟温度降到  $0 \text{ K}$ , 记录模拟过程势能数据<sup>[11]</sup>。

巯基乙酸和甲醇分子在发生反应或其他过程中, 其状态应具有所有可能的构型。因此为了得到能够确实反映模拟温度时的能量, 舍弃模拟温度进行前半 (即  $0.1 \sim 10 \text{ ps}$ , 2 万种状态) 的势能数据, 对模拟温度进行后半 (即  $10.1 \sim 20.1 \text{ ps}$ , 2 万种状态) 的势能数据进行平均, 作为该温度下的势能。这样既保持反应在模拟温度下有足够多的状态数, 同时又有效避免刚开始到达模拟温度时而反应可能还未达到平衡状态的影响。其相互作用能可由下式得到:

$$E = E - (E_1 + E_2 + \dots) \quad (1)$$

其中:  $E$  为体系的总能量;  $E_1, E_2$  为单体能量。相互作用能  $E$  为负值时, 表示两者相互吸引作用大, 体系能量降低多。负值的绝对值越大, 说明相互作用越强。

## 2 结果与讨论

根据上述方法, 计算出不同温度下的巯基乙酸, 甲醇与超强酸类催化剂的势能以及它们相互作用能  $E$ , 作出结合能温度关系图 1~4 并在下面分别进行讨论。

### 2.1 无催化剂时巯基乙酸与甲醇的相互作用分析

在不考虑催化剂作用的情况下巯基乙酸与甲醇相互作用时温度对相互作用能的曲线如图 1 所示。

从巯基乙酸与甲醇作用能图 (图 1) 中, 可以看见  $270, 290, 300, 310, 360, 370 \text{ K}$  巯基乙酸与甲醇作用能数值均为负值, 而且在  $330 \text{ K}$  以后随着温度的升高, 巯基乙酸与甲醇作用能数值逐渐减小, 在  $370 \text{ K}$  这个温度点达到最低点  $E = -34.91253086$ , 说明巯基乙酸与甲醇反应随着温度升高相互作用就越强。

### 2.2 考虑催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 巯基乙酸与甲醇的相互作用分析

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 巯基乙酸与甲醇相互作用时温度对相互作用能的曲线如图 2 所示。

从  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 巯基乙酸与甲醇作用能图 (图 3) 中可以看到:  $270, 290, 300, 340$  和  $370 \text{ K}$  的作用能数值为负值, 说明在这些温度下  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 巯基乙

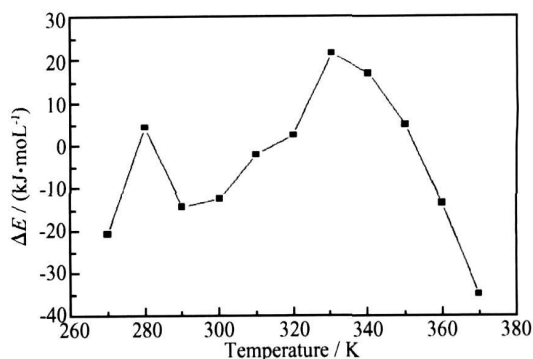


图 1 巯基乙酸与甲醇作用能温度关系图

Fig. 1 Relationship between the role of temperature of mercaptoacetic acid and methanol

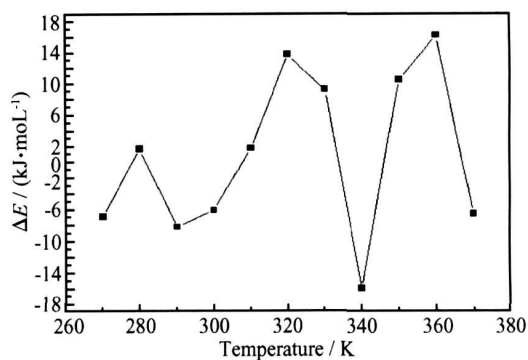


图 2  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 巯基乙酸与甲醇三者作用能温度关系图

Fig. 2 Relationship between the role of temperature of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mercaptoacetic acid and methanol

酸与甲醇的作用比其他温度下作用强烈, 且  $340 \text{ K}$  时  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 巯基乙酸与甲醇作用能数值最小  $E = -16.00555627$ , 说明  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 巯基乙酸与甲醇作用最强烈, 即  $340 \text{ K}$  为  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 巯基乙酸与甲醇反应的最适温度。

### 2.3 考虑催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇的相互作用分析

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇相互作用时温度对相互作用能的曲线如图 3 所示。

从  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇作用能图 (图 4) 中可以看出: 所有温度的作用能数值均为负值, 说明  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇作用强, 而且在  $310 \text{ K}$  时出现  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇作用能数值最小值  $E = -35.59376049$ , 说明在此温度下  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇反应作用最强烈, 故而  $310 \text{ K}$  为  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇反应的最适温度。

### 2.4 考虑催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇的相互作用分析

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇相互作用时温度

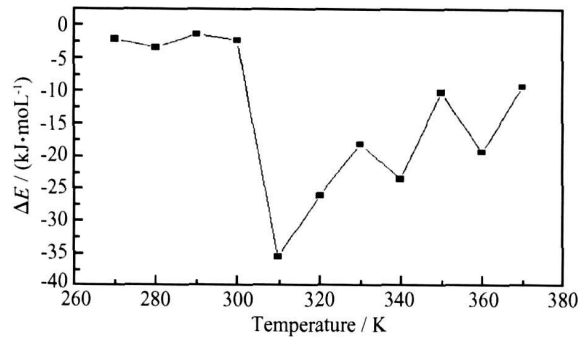


图3  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇三者作用能温度关系图  
Fig 3 Relationship between the role of temperature of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , mercaptoacetic acid and methanol

对相互作用能的曲线如图 4 所示。

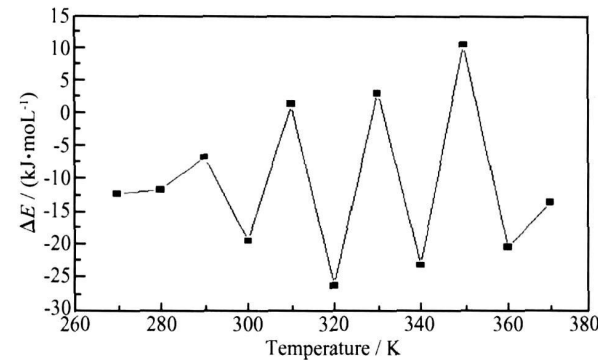


图4  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇三者作用能温度关系图  
Fig 4 Relationship between the role of temperature of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , mercaptoacetic acid and methanol

从 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇作用能图(图4)中可以看到:除310, 330K 和350K 作用能数值为正值外,其余温度作用能数值均为负值,说明在这三点温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇作用不如其他温度下强烈,同时在320K 时 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇作用能数值最小  $E = -23.14282134$ ,在此温度下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇反应是最强烈的,即320K 是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , 巯基乙酸与甲醇反应的最适温度。超强酸类催化剂特征性能见表1。

表1 超强酸类催化剂特征性能

Table 1 The performance characteristics of super acid catalyst

Catalyst	Temperature / K	$E$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	340	- 16.00555627
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	310	- 35.59376049
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	320	- 23.1428213

3 结论

- (1) 在没有催化剂的情况下, 巯基乙酸与甲醇的反应作用缓慢, 加入了超强酸类催化剂后反应强烈。
- (2) 通过巯基乙酸、甲醇与超强酸类催化剂作用能数据显示: 超强酸类催化剂加入到巯基乙酸与甲醇的酯化反应中, 其反应的适宜温度范围为310~ 340K。
- (3)  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、巯基乙酸与甲醇作用能数值  $E$  的负值绝对值最大, 故而理论上相对于其他的超强酸类催化剂而言, 选用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  较理想。

参考文献

[1] MATSUBARA Y, NAKAMURA T, YOSHIHARA M, et al. A novel method for the preparation of thioformates and thiols by using thioform imidates [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1982, 30(9), 3389- 91.

[2] JIANG Hua, DIAO, Kaisheng, PAN Ping-lai, et al. Study on the stability of rhodium complex with uncoordinating donor and the property of catalysis[OL]. Chemical Journal on Internet [online computer file]. 2000.

[3] 俞善信, 文瑞明, 龙立平. 固体酸催化合成乳酸正丁酯[J]. 应用化工, 2000, 29(4): 2- 5.

[4] 林昌志. 巯基乙酸甲酯的合成研究[J]. 安徽化工, 2004, (3): 26- 27.

[5] HINO M, ARATA K. Solid superacid form sulfuric acid and Zirconium hydroxide for acetic with alcohols[J]. J C S Chem Comm, 1980, (2): 851- 853.

[6] ARATA K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 146 (1): 3- 6.

[7] MORTERRA C, CERRATO G, SIGNORETTO M. On the role of the calcination step in the preparation of active (superacid) sulfated zirconia catalysts[J]. Catal Lett, 1996, 41 (1- 2): 101- 104.

[8] 姚胜.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{MxOy}$  型固体超强酸催化剂[J]. 化学通报, 1990, (2): 23- 28.

[9] 曾健青, 罗庆云, 王琴, 等.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{MxOy}$  型固体超强酸催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 1994, 23 (3): 191- 197.

[10] 汪显阳. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  催化合成对羟基苯甲酸正丁酯[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5 (5): 42- 45.

[11] 朱志飞, 宁婷婷, 王正武, 等. 黄粉虫-淀粉酶与抑制剂相互作用的分子动力学模拟[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(8): 1029- 1032.

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-21

作者简介: 赵爱明(1984), 男, 硕士研究生, 主要从事应用化学研究  
通讯作者: 张革新(1965-), 男, 博士, 副教授, 主要从事应用化学和生物信息学等方面的研究. 联系地址: 江苏无锡江南大学化学与材料工程学院张革新(214122). E-mail: zgexin@pub.wx.jsinfo.net