

# 基于计算化学的铜系氮杂环储氢规律探讨

陈义磊

(菏泽学院郓城分校, 山东 菏泽 274015)

**摘要** 氮杂环有机物因脱氢反应焓低而成为极具潜力的液态储氢载体。密度泛函理论通过求解薛定谔方程获得分子电子结构与能量信息,为反应焓预测提供理论基础。氮原子引入后通过电子效应与结构效应改变化学键特性,N-H 键极性强于 C-H 键,使氢原子易脱离,芳香环稳定性削弱使脱氢产物相对稳定性提升。铜系金属离子通过 Lewis 酸性位点与氮杂环底物形成配位键,金属簇几何构型决定催化活性位点分布。纳米笼限域空间通过尺寸匹配与形状选择性控制底物转化。咔唑、吲哚、喹啉三类体系呈现不同反应特征,烷基取代基通过空间位阻效应调控储放氢性能。计算化学为氮杂环储氢载体分子设计提供理论指导。

**关键词** 氮杂环储氢; 密度泛函理论; 铜系金属簇; 脱氢反应焓; 分子结构设计

**基金项目** 菏泽学院博士启动基金“新型储氢材料铜系金属-氮杂环化合物的计算研究”(项目编号: XY22BS40)。

**中图分类号** TQ2

**文献标志码** A

**DOI** 10.3969/j.issn.2097-3365.2025.32.001

## 0 引言

氢能作为清洁二次能源,储运技术制约其规模化应用。有机液态储氢载体通过不饱和有机物的可逆加氢与脱氢反应实现氢气储存与释放,具有储氢密度大、安全稳定、兼容现有运输网络等优势。早期环烷烃类载体因脱氢温度高、副反应多而受限。研究发现氮原子的引入可显著降低脱氢反应焓,咔唑、吲哚、喹啉等氮杂环化合物成为研究热点。密度泛函理论计算表明氮原子替代碳原子后,N-H 键易断裂且破坏芳香环稳定性,使脱氢温度大幅降低。铜系金属簇催化体系通过配位作用与限域效应调控反应路径。系统梳理基于计算化学的氮杂环储氢规律,对于指导高效储氢载体的分子设计具有重要意义。

## 1 氮杂环储氢载体的计算化学理论基础

### 1.1 脱氢反应焓的密度泛函理论计算

密度泛函理论是量子化学计算的关键方法,它依靠求解多电子体系薛定谔方程来获取分子的电子结构和能量数据,为准确计算储氢载体脱氢反应焓变奠定理论依据<sup>[1]</sup>。该理论用电子密度这个基本物理量替代复杂的多电子波函数,极大地缩减了计算资源消耗,让含有数十个原子的有机分子体系能在可接受时间内完成结构优化和能量数值分析。采用 B3LYP 泛函并且引入色散校正的方法,能够有效表征有机体系内范德华力及氢键等非共价作用,同时选用 6-31G(d) 基组与 Lan12DZ 赝势进行组合,在保障计算结果准确性的同时

还兼顾了计算效率,通过分析加氢前后分子的能量变化并经过零点能校正,可获取各储氢载体的脱氢反应焓值,进而判断其热力学可行性以及反应条件,为储氢材料的定向开发提供量化理论支撑<sup>[2]</sup>。

### 1.2 氮原子对键能与芳香性的影响机制

把氮原子引入芳香烃分子当中的时候,会凭借电子效应和结构效应协同作用,明显改变体系化学键特性并削弱芳香稳定性,进而大幅度降低脱氢反应的能量壁垒,因为氮原子电负性比碳原子强,N-H 键的极性高于 C-H 键,电子云朝着氮原子偏移让氢原子更易脱离形成 H<sub>2</sub> 分子,键解离能减小直接降低脱氢反应所需活化能<sup>[3]</sup>。当芳香环里的碳原子被氮原子取代的时候,共轭体系电子离域程度会发生变化,原有的六  $\pi$  电子闭壳层结构受到干扰,芳香性减弱致使加氢产物热力学稳定性降低,相应提升脱氢产物的相对稳定性<sup>[4]</sup>。虽然氮原子孤对电子参与共轭作用,但占据非键轨道,其对芳香环稳定作用弱于碳原子  $\pi$  电子贡献,这种电子结构差异使氮杂环化合物加氢饱和后更倾向通过脱氢恢复芳香性,反应焓降低程度和氮原子取代位置及数量密切相关。

### 1.3 环烷烃与氮杂环体系的热力学对比

环烷烃和氮杂环储氢载体在热力学特性方面有明显区别,主要是因为分子结构里杂原子对化学键特性及芳香稳定性有根本影响。苯/环己烷这个基础环烷烃储氢组合,其脱氢反应要在高于 300 °C 环境下才可以

实现较高转化率,同样甲苯/甲基环己烷与萘/十氢萘体系也面临高温脱氢的技术难题,这些体系的反应焓绝对值都偏高,体现出饱和环向芳香环转变过程中需克服的能量障碍<sup>[6]</sup>。咔唑、吲哚以及喹啉这类含氮杂环化合物,它们脱氢反应的温度窗口能放宽到150~200℃的温和范围,这种反应条件的优化,本质上是因为氮原子的引入有效降低了脱氢过程的反应焓,由此带来的热力学效应,让该类载体在实际应用当中具备显著优势,不仅可大幅降低能源消耗、抑制副反应发生,还能提升所产氢气的纯净度,进而为有机液体储氢技术的工业化落地开辟了一条更具现实可行性的发展路径<sup>[6]</sup>。

## 2 铜系金属簇催化氮杂环反应的计算模拟

### 2.1 铜系金属与氮杂环底物的相互作用

铜系金属离子依靠Lewis酸性质的位点和含氮杂环底物产生配位作用,此作用本质是铜系离子未饱和4f轨道能接受氮原子孤对电子,进而在催化剂表面生成稳定金属-底物配合物中间体<sup>[7]</sup>。以铈离子为代表的铜系元素因高配位数特性,让单个金属中心可同时键合多个配体分子形成多齿配位结构,从而增强底物在催化剂表面的吸附能力。通过计算化学模拟可知,铜系金属和氮杂环底物的结合能受底物分子空间构型影响显著,平面型芳香族氮杂环凭借刚性结构能与金属离子形成稳定 $\pi$ -配位,饱和氮杂环则主要通过氮原子 $\sigma$ -配位和金属中心结合。这种配位作用既活化底物分子内化学键、降低后续催化转化活化能,又通过电子转移过程调控反应路径选择性,为氮杂环储氢载体催化转化创造独特反应微环境。

铜系元素因为4f电子数量存在不同,表现出各种各样的配位行为,其中轻铜系元素如铜、铈,更容易构建高配位数的配合物结构,与之相对应的重铜系元素如镱、镱,会受到离子半径收缩效应的影响,进而形成配位数比较低的配合物。通过对催化反应过程开展分子动力学模拟研究发现,铜系金属-底物配合物经历动态配体交换过程,这一过程的速率常数直接关系到催化周转频率。虽然提高反应温度能够促进配体交换的速度,但是过高的温度也可能会损害配位结构的稳定性。

### 2.2 金属簇结构对催化活性的影响

金属簇的空间排布方式决定了其活性位点的数量、分布以及电子特性,进而会直接影响氮杂环类底物的催化转化效率,由不同数量铜系金属构成的超分子纳

米笼会表现出各异的催化活性,金属原子数目增加会让Lewis酸性位点数量增多,能促进多个底物分子在催化剂表面进行共吸附与协同催化反应<sup>[8]</sup>。铈-铈双金属簇中两金属离子存在电子相互作用,铈离子会通过调控铈离子的配位构型与电子密度,这种协同效应会经由金属-金属键或桥联配体进行传递,从而优化催化剂对反应中间体的吸附-脱附平衡。金属簇的空间构型还会改变底物的接近方式与活性位点的暴露程度,紧密型金属簇虽具有高密度活性位点,但可能因空间位阻阻碍底物扩散,而开放型结构则能在活性位点密度与底物可及性之间达到平衡,计算研究揭示了金属簇尺寸与形貌对催化活性的非线性调控机制。

### 2.3 限域空间的底物选择性计算

纳米笼内部的受限空间依靠尺寸匹配效应和形状选择性机制,对底物分子的进入与转化过程进行调控。基于密度泛函理论和独立梯度模型的分析结果显示,底物分子在纳米笼腔体内的结合能以及弱相互作用特性由腔体尺寸所决定,大腔体纳米笼能够容纳较大尺寸的底物并提供充足反应空间,小腔体则通过空间位阻限制底物进入。计算表明底物与纳米笼内壁间的范德华力、氢键及 $\pi$ - $\pi$ 堆积共同决定结合强度,亚胺中间体因平面构型能形成更强的相互作用,从而呈现更高选择性吸附。金属离子在限域空间里面的排布状况直接影响静电场分布特征,多个铜系离子于腔体当中形成的电场梯度能够有效调控极性底物分子取向排布,这种定向排布作用借助削弱反应物分子碰撞时的无序程度,进而提升催化反应的选择性并且优化反应效率。

## 3 典型氮杂环储氢体系的计算规律

### 3.1 咔唑类化合物的反应焓计算

咔唑及其衍生物属于一类型双环氮杂芳香化合物,其脱氢反应焓计算值显示氮原子引入可显著改善热力学性质。计算化学分析表明咔唑体系脱氢反应焓明显低于萘/十氢萘环烷烃体系。该热力学优势主要是因氮杂环结构中N-H键键能低于芳香环C-H键,可让氢化产物在较低温度完成脱氢并恢复芳香性<sup>[9]</sup>。对于烷基化衍生物N-乙基咔唑,其脱氢反应焓计算值进一步降低,这体现了乙基取代基通过电子供体与空间位阻效应协同调控分子的电子结构与反应活性。根据密度泛函理论对分子构型做优化之后的结果显示,十二氢咔唑在进行脱氢过程中其两个饱和六元环需跨越的能量势垒呈逐渐减小趋势,通过开展反应路径计算明确了分子内不同碳氢键的断裂次序以及能量演变

规律, 这为揭示咪唑类储氢材料的脱氢机理提供了原子尺度上的理论支撑。

### 3.2 咪唑类化合物的取代效应模拟

咪唑类化合物分子结构特征是五元环和六元环稠合体系里氮原子位置特殊, 烷基取代基添加靠空间位阻和电子效应协同作用调节储放氢特性, 理论计算表明咪唑分子中氮原子孤对电子会和催化剂金属表面形成强烈化学吸附, 这种强吸附限制分子在催化剂表面迁移能力进而抑制加氢反应活性, 使得反应需在更高温度和压力条件下才能完全氢化<sup>[10]</sup>。引入 N-甲基咪唑后甲基取代基空间位阻效应有效阻断氮原子与金属活性中心直接接触, 显著降低强吸附强度促使吸附-脱附平衡向有利反应进程方向转变。电子结构计算结果表明甲基供电效应增强了氮原子区域电子云密度, 但在提升加氢反应动力学性能上, 空间位阻效应起到更关键的作用, 八氢-N-甲基咪唑的脱氢反应活性明显高于八氢咪唑, 这证实了利用取代基修饰来优化反应性能的策略具备可行性。

### 3.3 喹啉类化合物的加氢机理分析

喹啉属于含氮的苯并六元杂环化合物, 它的加氢过程有着多步反应的特点, 研究人员借助计算化学模拟的方式, 阐明了该反应里各中间体的结构以及能量变化规律。喹啉的加氢反应会先在含氮的六元环上面进行, 从而生成部分氢化的四氢喹啉物质, 接着, 苯环部分会继续发生加氢反应, 最终得到完全氢化的十氢喹啉产物, 反应路径计算结果显示第二步加氢的活化能明显高于第一步, 这就解释了实验当中难以获得全氢产物的现象。中间体在催化剂表面的强吸附是限制反应深度进行的主要因素, 基于密度泛函理论的吸附能计算表明部分氢化产物与金属活性位点化学键过强, 致使催化剂表面活性位点被覆盖而丧失催化活性, 2-甲基喹啉因甲基空间位阻作用加氢速率进一步下降, 计算得到的反应能垒增加值定量反映位阻效应对反应动力学抑制程度。

### 3.4 烷基取代对储放氢性能的调控

通过引入烷基取代基对分子结构进行修饰, 能够精准调控氮杂环化合物储放氢性能, 计算化学分析显示烷基链会在氮原子周围形成空间位阻, 以此减少氮原子孤对电子和催化剂金属表面轨道重叠, 减轻强配位作用所引发的催化剂中毒问题, 进而推动加氢反应在相对温和条件下进行。在脱氢过程当中, 烷基取代基有利于芳香族产物从催化剂表面解吸, 防止产物分

子在活性位点出现过度滞留情况, 反应动力学计算证实脱附活化能降低显著提高了脱氢速率。N-乙基和 N-甲基取代基因为链长不一样导致空间位阻程度各不相同, 乙基更长的碳链能够提供更为优良的空间屏蔽效果, 不过过大的位阻有可能会阻碍反应物靠近活性位点, 分子设计需要在空间保护和反应物可及性之间找到最佳平衡点。

## 4 结束语

计算化学方法系统揭示了氮杂环储氢载体的构效关系。密度泛函理论阐明氮原子引入改变化学键特性的机制, 氮原子电负性使 N-H 键易断裂, 芳香环稳定性削弱使加氢产物热力学稳定性下降。铜系金属簇通过配位作用与限域空间协同促进底物催化转化, 金属簇构型影响活性位点数量与可及性。纳米笼限域空间通过范德华作用、氢键及  $\pi-\pi$  堆积控制底物选择性吸附, 静电场梯度引导极性底物定向排列。咪唑类化合物脱氢反应焓低于环烷烃体系, 咪唑类化合物甲基取代削弱氮原子强吸附, 喹啉类化合物加氢呈分步特征且中间产物不可逆吸附阻碍反应。烷基取代基空间位阻效应调控氮原子与催化剂相互作用并促进产物脱附, 计算化学与实验结合将加速氮杂环储氢技术发展。

## 参考文献:

- [1] 郑煜鑫, 张进舟, 张杭. 有机储氢液体氮杂环类物质定压比热容理论研究 [J]. 节能, 2024, 43(11): 28-32.
- [2] 王蒙恩, 田亚飞, 张智芳, 等. 环己烷、甲基环己烷和乙基环己烷脱氢反应的热力学计算 [J]. 石化技术与应用, 2022, 40(04): 238-242.
- [3] 武守强. 含 N 杂环配体对铜系 / 铜系成键和分离性质的理论研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2024.
- [4] 刘阳. 含氮杂环配体分离超钪铜系元素及三价铜铜离子的理论研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2021.
- [5] 樊佳伟, 李瑞江, 朱学栋, 等. 二乙苯脱氢制二乙烯基苯热力学及反应特性研究 [J]. 精细石油化工, 2021, 38(03): 35-39.
- [6] 路书涵, 冀翔, 王斌, 等. 有机液态储氢技术研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2024, 30(12): 118-133.
- [7] 李佳琪. 含氮杂环羧酸的铜系配合物的合成、晶体结构及发光性质研究 [D]. 大连: 辽宁师范大学, 2022.
- [8] 于海欢. 铜系金属有机框架材料的设计、合成及其传感性能研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2021.
- [9] 李培雅, 杨福胜, 王斌, 等. N-杂环储氢载体的储放氢性能 [J]. 化工进展, 2025, 44(10): 5689-5696.
- [10] 韦会逆. 氮杂环有机化合物的电化学储氢性能研究 [D]. 西安: 长安大学, 2023.