

# 系列新型大孔径分子筛骨架结构设计

李宝会<sup>1</sup> 孙平川<sup>2</sup> 王利军<sup>1</sup> 金庆华<sup>1</sup> 郭振亚<sup>1</sup> 末同<sup>1,\*</sup>

(<sup>1</sup>南开大学物理系;<sup>2</sup>南开大学吸附分离功能高分子材料  
国家重点实验室, 高分子化学研究所, 天津 300071)

本文提出三种包含有五员环的新型(准)笼结构单元, 并基于这些新型的二级结构单元, 应用“二级结构-空间群组合法”辅以  $\Sigma$  变换设计了 MIR 系列属于正交晶系 *Ibam* 空间群含有 16、20、24、28 员环主孔道的大孔径新型沸石骨架拓扑结构。估设了这些新型分子筛结构的晶胞常数以及骨架 T 位原子及氧原子的坐标参数。然后通过能量最小化, 确定它们稳定构象的全部晶体结构设计细节以及相应的生成热; 进而讨论了这些结构的稳定性。通过对比、分析不同结构的生成热, 得到分子筛骨架结构中插入六棱柱笼会使其生成热降低而使结构更趋稳定的推断。

关键词: 沸石 拓扑结构 生成热 能量最小化  
分类号: O647

## 0 引言

分子筛骨架中孔道孔径与围成孔道的环面结构上出现扭曲或皱褶程度有密切的关系, 然而一般说来更大孔径的形成总是与围成孔道的环结构中成员数目的增长相联系的。相当一段时间内, 在众多实现人工合成的分子筛中没有超过 12 元环的。这个限制直到 VPI-5 磷铝型分子筛的出现才被突破。

1987 年, 具有 18 员环孔道结构的 VPI-5 分子筛的成功合成<sup>[1]</sup> 丰富了合成化学的内容。特别是它的结构是一种曾经由  $AlPO_4-5$  通过  $\Sigma$  变换而预言的结构, 这使得进一步设想、论证未知分子筛结构的理论工作变得活跃, 推动了从更为广阔的视野去搜索、预言、设计新型分子筛结构的努力。

省略结构中必然出现的氧桥, 只留下 T 位原子(Si 或 Al) 作为顶点, 则对沸石骨架的拓扑描述约化为三维四连接网络(3D4C) 问题; 理论上这样的网络有无穷多种, 迄今尚无普适的方法对其作全面地系统枚举。所以对已知沸石的 3D4C 进行分类或者构思新的类型均建立在对二级结构单元(SBU: Secondary building units) 的知识基础上; 到 80 年代从不同的角度形成一些常规的归纳、分类途径<sup>[2-3]</sup>。

近年来我们提出了一种新的构建 3D4C 途径, 是所谓“二级结构单元-空间群组合法”(Combination SBU-SG approach)<sup>[4]</sup>。这种途径将设想的 SBU 与一定的空间群有机地结合起来以实现新型沸石拓扑结构的设计。进一步对新型沸石按能量最小原则确定其几何结构则要通过我们自建的 MSA 程序来完成。这个程序引用了协和分子力学力场以及模拟退火优化途径<sup>[5]</sup>。与 80 年代常用 DLS-76 程序的单纯几何式(距离几何法) 优化途径相比较, MSA 程序得到全部

收稿日期: 1999-03-01。收修改稿日期: 1999-08-20。

国家自然科学基金资助项目(No. 29603004)。

\* 通讯联系人。

第一作者: 李宝会, 女, 34 岁, 副教授。研究方向: 沸石分子筛结构与性能研究。

原子的优化坐标对应着晶格能量最小的稳定结构；继而可基于计算得到的晶格能通过 Born-Haber 循环预言其生成热，以及论证所设计新型沸石结构的稳定性。

本文报道我们对 MIR 系列新型大孔径沸石 MIR28、MIR24、MIR20、MIR16-1 和 MIR16-2 的设计工作，涉及：(1) 拓扑结构设计；(2) 几何结构细节的确定；(3) 生成热的估算及预言新型沸石结构的稳定性。

## 1 设想新型二级结构单元

在设想新型未知结构时，不必受目前已知沸石中已经显示其实际存在的 SBU 限制；与此相反，尤其是在设想大孔径骨架结构时，需要拓宽视野，对新型 SBU 的可能存在进行广泛地搜索。

鉴于由五边形拼接孔道有较六边形形成更大张角的可能，所以我们将设想集中在以五员环构建的 SBU 上，提出图 1 所示的五棱柱笼 M5、准笼 M5A 和 M5B。

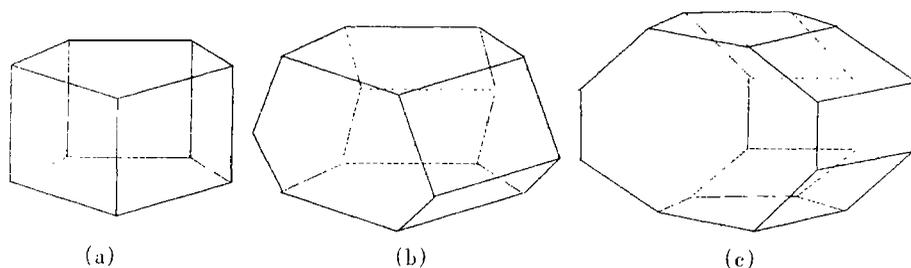


图 1 含五员天环的新型(准)笼结构单元

Fig. 1 Novel cavities containing five membered a: M5 b: M5A c: M5B

在以它们构建沸石骨架时，某种意义上 M5 可与六棱柱笼对应；M5A 可与钙霞石笼对应；M5B 可与菱钾沸石笼对应。由于 M5A 或 M5B 侧面折线上分别出现一或两个二连接顶点。为此我们称它们为准笼。

## 2 MIR 系列大孔径沸石拓扑结构设计

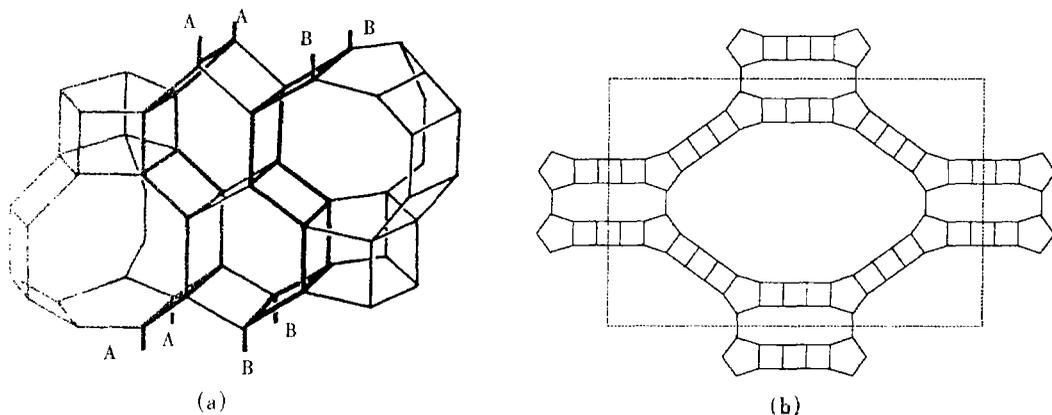


图 2 (a) MIR28 中的两笼之间连接方式 (b) MIR28 在 [001] 方向的投影图

Fig. 2 (a) Linkage of SBUs of MIR28 (b) Framework of MIR28 viewed along [001]

## 2.1 原型拓扑结构 MIR-28

将 M 5B 准笼的对称面保持与  $Z$  轴垂直, 准笼的 20 个顶点经  $Ibam$  空间群的 16 个对称操作后, 一般地生成 320 个顶点。利用 M 5B 准笼本身的对称性以及作适当地归并得到 144 个顶点, 是所谓 MIR28 拓扑(3D4C)结构。其主孔道由 M 5B 准笼和 5M 棱柱相间堆砌的纵向柱体彼此上下相错  $c/2$  围成; M 5B-5M 柱体之间的横向关系可看成是两个无限长的双曲轴 (double crankshaft<sup>[2]</sup>) 梯链 AA 与 BB 彼此作啮合对接, 如图 2(a) 所示。图 2(b) 是 MIR28 在  $[001]$  方向的投影: 28 员环大孔径主孔道与  $c$  轴平行; 呈现在两个五边形 (对应着五员环) 中间的三联四边形是对接双曲轴梯链的投影; 一共有 6 组。此外图 2(b) 还显示了与主孔道平行的 12 员环窄孔道断面。有关 MIR28 结构细节的描述可以参看文献<sup>[4]</sup>。

## 2.2 派生结构 MIR-24

在原型结构 MIR 28 主孔道壁上共有六组对接的双曲轴式梯链。若将其中两组直接合并, 就派生出 MIR-24 结构。围成其主孔道的成员减为 24 个。图 3(a) 显示了 MIR24 在  $[001]$  方向

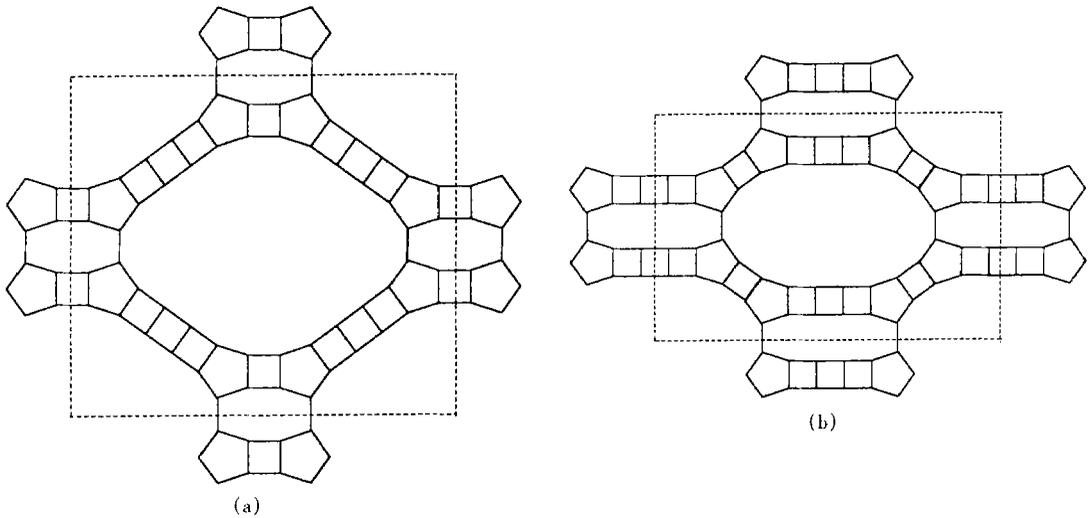


图 3 (a)MIR24 在  $[001]$  方向的投影图 (b)MIR20 在  $[001]$  方向的投影图

Fig. 3 (a) Framework of MIR24 viewed along  $[001]$  (b) Framework of MIR20 viewed along  $[001]$

的投影。

## 2.3 派生结构 MIR-20

若将围成原型结构 MIR28 主孔道壁另外四组对接的双曲轴链直接合并, 就派生出 MIR-20 结构。围成其主要孔道的成员减至 20 个。图 3(b) 显示了 MIR20 在  $[001]$  方向的投影。

## 2.4 原型 MIR161 结构

将 M 5 五棱柱笼的对称面保持与  $Z$  轴垂直, 五棱柱笼的 10 个顶点经  $Ibam$  空间群的 16 个对称操作后, 一般地生成 160 个顶点。利用五棱柱本身的对称性以及作适当地归并得到 80 个顶点, 是所谓 MIR161 拓扑结构。

图 4(a) 显示了 MIR161 结构中以五棱柱笼 M 5 上下交错连接形成了准笼 M 5B。图 4(b) 显示了 MIR161 在  $[001]$  方向的投影: 16 员环主孔道与  $c$  轴平行, 呈椭圆形断面。

## 2.5 派生 MIR162 结构

沿原型 MIR161 结构中五棱柱 M 5 的对称面(与  $c$  轴垂直)作反  $\Sigma$  变换, 使所有五棱柱收

缩成五员环, 就形成 MIR162 结构; 单位晶胞中只剩下 40 个顶点, 其拓扑结构可看成是 M5A 准笼的致密堆砌, 如图 4(c) 所示。MIR162 在 [001] 方向的投影与 MIR161 相同, 见 4(b)。

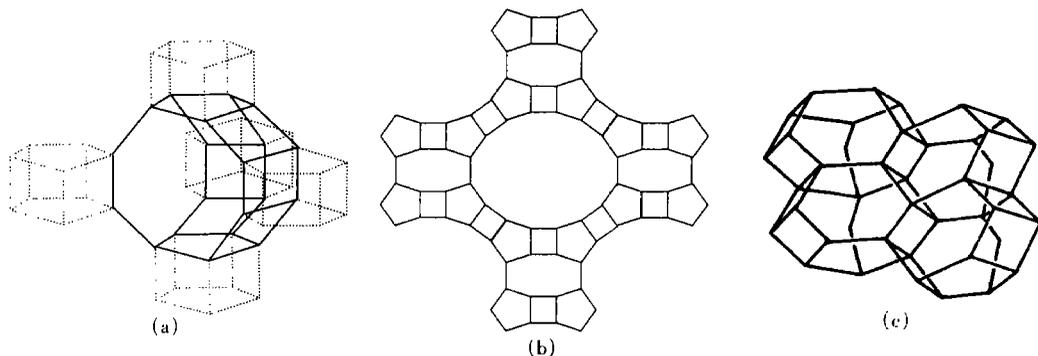


图 4 (a) MIR161 结构中五棱柱笼上下交错连接形成准笼 M5B 示意 (b) MIR161、MIR162 在 [001] 方向的投影图 (c) MIR162 结构中 M5A 准笼之间的连接方式

Fig. 4 (a) Linkage of SBUs of MIR161 (b) Framework of MIR161 and MIR162 viewed along [001] (c) Linkage of SUBs of MIR162

### 3 MIR 系列大孔径沸石骨架的几何确定

由骨架拓扑设计进一步根据能量最小原则获取优化几何结构细节的要点是:

(I) de vos Burchart 等人近年来提出的协和分子力场 (Consistent Molecular Mechanics Force Field)<sup>[6]</sup> 全面地考虑了短程键作用和键弯曲作用以及长程 van de Waals 作用和 Coulomb 作用; 故适于对兼有离子、共价结合性质的沸石所进行的能学研究, 为我们所采取。

(II) 根据拓扑结构初步合理估设所有骨架原子 (作为对全硅沸石的讨论, 只涉及硅、氧原子) 的坐标。与估设坐标相应的晶格能可按协和分子力学力场计算。

(III) 以估设坐标作为几何结构起始雏形, 通过模拟退火途径获取对应能量极小的优化原子坐标。

下面以 MIR161 为例说明骨架设计的过程。对它的晶胞参数初始估设值为  $a = 23 \text{ \AA}$ ,  $b = 25 \text{ \AA}$ ,  $c = 9 \text{ \AA}$  优化结果得到  $a = 23.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 25.00 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.10 \text{ \AA}$ 。表 1 分别列出全部骨架原子坐标初始估设值以及经能量优化后的结构设计值。表 2 列出全硅 MIR161 骨架设计结果所涉及的原子间距和键角。可以看出, 设计结果基本上落入键长、键角经验合理值的范围<sup>[21]</sup>:

T(Si, Al)–O 键长: 在  $1.5 \sim 1.8 \text{ \AA}$  范围;

T...O...T 距离: 在  $3 \text{ \AA}$  左右;

O–T–O 键角: 在  $109^\circ \pm 5^\circ$  范围;

T–O–T 键角: 在  $130^\circ \sim 160^\circ$  范围。

### 4 设计结构的生成热与骨架稳定性分析

根据优化结果的晶格能, 通过 Born-Haber 循环可以预言其生成热, 见表 3。

为了与已知沸石作比较, 我们以相同的手续对全硅丝光沸石 (MOR) 作了计算, 并且列出了它们对应的骨架密度。一般趋势是大孔径 MIR 系列的骨架密度均低于 12 员环孔道的 MOR; 而根据生成热的比较则显示它们的结构均不如 MOR 稳定。其中以主孔道由 M5A 笼交错致密堆砌围成的 MIR162 设计结构最不稳定; 尽管经过低能优化, 但设计结构中出现的键长、键角值

表 1 MIR16-1 结构初步估设的及优化后的原子坐标参数

Table 1 Fractional Coordinates of Atoms in MIR16-1

type	occupy	initial configuration			minimum energy configuration		
		$x/a$	$y/b$	$z/c$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
T(1)	16k	0.16	0.06	0.14	0.0798	0.0544	0.1722
T(2)	16k	0.16	0.25	0.14	0.1747	0.2702	0.1685
T(3)	16k	0.06	0.10	0.14	0.0584	0.1027	0.1712
T(4)	16k	0.06	0.22	0.14	0.0586	0.2232	0.1689
T(5)	16k	0.24	0.16	0.14	0.2387	0.1624	0.1706
O(1)	16k	0.10	0.23	0.14	0.1063	0.2658	0.1996
O(2)	16k	0.06	0.17	0.14	0.0723	0.1636	0.2175
O(3)	16k	0.11	0.08	0.14	0.1126	0.0657	0.2084
O(4)	16k	0.20	0.12	0.14	0.2156	0.1060	0.2290
O(5)	16k	0.21	0.21	0.14	0.1978	0.2120	0.2060
O(6)	16k	0.29	0.21	0.24	0.2995	0.1808	0.2410
O(7)	8j	0.16	0.25	0	0.1848	0.2826	0
O(8)	8j	0.06	0.22	0	0.0416	0.2226	0
O(9)	8j	0.06	0.10	0	0.0469	0.1015	0
O(10)	8j	0.16	0.06	0	0.1882	0.0494	0
O(11)	8j	0.24	0.16	0	0.2487	0.1574	0
O(12)	8g	0	0.22	1/4	0	0.2438	1/4
O(13)	8g	0	0.10	1/4	0	0.0839	1/4
O(14)	8f	0.16	0	1/4	0.1989	0	1/4

表 2 全硅 MIR16-1 骨架设计结果所涉及的原子间距和键角

Table 2 Interatomic Distance and Bond Angles of MIR16-1

mean distance of Si - O	mean distance of Si - Si	mean angle of Si - O - Si	mean angle of O - Si - O
1.5929Å	3.0415Å	109.44°	148.37°

表 3 系列超大孔分子筛单位晶胞中六角柱笼数目、计算生成热与骨架密度

Table 3 Number of Hexagonal Prism Cages per Unit Cell(N), the Heat of Formation and Density

name	N	heat of formation / (kJ · mol <sup>-1</sup> ) (SiO <sub>2</sub> )	framework density / (g · cm <sup>-3</sup> )
MIR28	6	-891.8	1.236
MIR24	4	-891.4	1.273
MIR20	2	-892.2	1.476
MIR16-1	0	-887.8	1.523
MIR16-2	0	-817.0	1.510
MOR		-900.0	1.744

表 4 系列全硅骨架设计结构的原子间距和键角

Table 4 Range of Inter-Atomic Distance (Å) and Bond Angles (°) of MIR Series

name	distance of Si - O / Å	distance of Si - Si / Å	angle of Si - O - Si / (°)	angle of O - Si - O / (°)
MIR16-2	1.6092 ~ 1.6947	3.1661 ~ 3.3400	90.53 ~ 121.11	155.43 ~ 168.87
MIR28	1.5720 ~ 1.6210	2.9761 ~ 3.1517	104.77 ~ 112.48	134.34 ~ 176.47
MIR24	1.5722 ~ 1.6057	2.9756 ~ 3.1454	106.61 ~ 113.12	137.31 ~ 176.25
MIR20	1.5706 ~ 1.6134	2.9591 ~ 3.1375	105.11 ~ 113.85	134.62 ~ 170.65

有较大分布, 仍有不少通过氧桥联的 Si-Si 距离 (Si...O...Si) 或 O-Si-O 键角未能进入经验认可的合理范围, 见表 4。这也许一定程度地预言了沸石骨架出现五员环的可能性小或一定程

度地解释了目前已知沸石中未发现 M5A 准笼的原因。

然而 MIR20、24、28 的生成热与 MOR 相当接近, 寓示它们是有可能实现人工合成的新型沸石。

随着 MIR20、24、28 主孔道中涉及的对接双曲轴梯链介入数目( $N$ )的增长  $N = 2, 4, 6$ , 骨架密度则依次递减。一个值得注意的迹象是, 虽然 MIR20 与 MIR28 骨架密度相对差别达到 16~ 17%, 但它们的生成热预言值的差别却未超过  $0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 而且设计结构中键长、键角的分布较小, 基本上进入经验认可的合理范围。主孔道上每两个双曲轴梯链啮合对接可等效地视为一系列六棱柱笼的堆砌。所以寓示用六棱柱垂直于孔道壁插入的方法增大孔径是保持低密度骨架结构稳定的一种可行方案。

### 参 考 文 献

- [1] Davis M. E., Saldarriaga C., Montes C. *Zeolites*, **1988**, **8**, 362.  
 [2] Shoemaker D. P., Robson H. E., Broussard I. *ACS Adv. Chem. Ser.*, **1973**, **121**, 106.  
 [3] Smith J. V. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**, 149.  
 [4] Li B., Sun P., Jin Q., Ding D. *Zeolites*, **1996**, **17**, 424.  
 [5] SUN Ping-Chuan(孙平川) *Doctoral Thesis of Nankai University, Design and Studies of Novel Molecular Sieve Structures*(南开大学博士学位论文, 超大孔新型分子筛的结构设计与研究), **1994**, p49.  
 [6] De Vos Burchart E., Verheij V. A., Van Bekkum H., Van De Graaf B. *Zeolites*, **1992**, **12**, 183.

## Design of Framework Structures of a Series Hypothetical Molecular Sieve with Large Size Cylindrical Channels

LI Bao-Hui<sup>1</sup> SUN Ping-Chuan<sup>2</sup> Wang Li-Jun<sup>1</sup> JIN Qing-Hua<sup>1</sup>  
 GUO Zhen-Ya<sup>1</sup> Ding Da-Tong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Physics Department; <sup>2</sup>State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Polymer Chemistry of Institute, Nankai University, Tianjin 300071)

Three novel second building units, which contain five-member rings, are constructed. By means of "combination SBU-SC" method and sigma transformation, a series of novel structures of molecular sieves with large size cylindrical channels (16, 20, 24 and 28 ring) are designed, which belong to orthorhombic system with space group *Ibam*. The reasonable initial values and refined values of atom positions and unit cell parameters of novel structures are obtained. The heat of formation is calculated and the stability of the novel structures is discussed and compared with that of the zeolite mordenite. We concluded that the joining of hexaprism to the novel structures increases their stability.

**Keywords:** zeolites topological structures heat of formation energy minimization