

## 分子模拟研究过渡金属锰(II)取代的磷酸铝 MnAPO-14

李激扬 于吉红 徐如人\*

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

关键词: 分子模拟; 微孔磷酸铝; 锰取代; 主-客体作用

中图分类号: O614.7<sup>+</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0889-04

### Molecular Simulation of Mn(II)-substituted Aluminophosphate MnAPO-14

LI Ji-Yang YU Ji-Hong XU Ru-Ren\*

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract:** The structure of manganese(II)-substituted aluminophosphate MnAPO-14 with AFN zeotype has been investigated by computational simulation in Cerius<sup>2</sup> package. Starting from reported structure of MnAPO-14, total 28 theoretical models of Mn-substituted AFN have been built and optimized to obtain their stable conformation. In terms of the host-guest non-bonding interaction and the framework energies, the Mn(II)-substituted sites and the bonded sites of two H<sub>2</sub>O molecules can be well predicted for MnAPO-14. The simulated structure is in good agreement with that of experimental MnAPO-14. Calculation results suggest that the replacement site of Al by Mn(II) atom in AFN is dramatically effected by the guest molecules of organic templating resided in the channels, which is corresponding to the host-guest charge-density matching principle. This work will be helpful for the better understanding the structures of metal-substituted microporous materials.

**Key words:** computational simulation; AFN; Manganese(II)-substitution; Host-guest interaction

自从 1982 年,美国联合碳化公司研究中心开发出系列的磷酸铝分子筛  $\text{AlPO}_4\text{-}n$ <sup>[1]</sup>以来,微孔磷酸铝化合物被广泛地应用在吸附、分离、催化和离子交换等领域。到目前为止,人们利用水热和溶剂热技术,已成功合成出 30 多种不同结构类型的微孔磷酸铝化合物,它们已成为多孔材料的一个重要家族<sup>[2]</sup>。典型的磷酸铝化合物是由  $\text{PO}_4$  四面体和  $\text{AlO}_4$  四面体通过氧桥严格交替排列构成,Al/P 比为 1:1,骨架呈电中性。后来,除 Al 和 P 外,其他 13 种金属、过渡金属或非金属元素(Li, Be, B, Mg, Si, Ga, Ge, As, Ti, Mn, Fe, Co 和 Zn)也被引入到磷酸铝微孔骨架,部分

取代骨架中的 Al 和 P, 构成了一类全新的杂原子磷酸铝分子筛<sup>[3]</sup>。其中,一些过渡金属,如 Ni(II), Pd(II), Mn(II), Fe(III), V(II)和 Co(II)等取代的磷酸铝分子筛由于其独特的催化性质而备受人们的关注<sup>[4-7]</sup>。

含过渡金属磷酸铝分子筛的催化性能常常与其骨架结构、金属取代量和取代位置密切相关。然而,这类化合物的单晶合成非常困难,并且当取代的过渡金属量较少时,其取代的位置和取代量很难通过单晶 X-射线衍射分析来确定。人们往往通过 ICP、ESEM、ESR 和 NMR 等方法获得更多的结构信息,但其测试也非常复杂。例如, Norby 等人利用原位同

收稿日期:2004-10-10。收修改稿日期:2005-01-06。

国家重点基础研究资助项目(No.G2000077507)。

\*通讯联系人。E-mail: rrxu@mail.jlu.edu.cn

第一作者:李激扬,女,34岁,博士;研究方向:微孔化合物的合成与分子模拟研究。

步 X 射线衍射来研究二价 Mn 和 Co 取代的磷酸铝 AFN 结构<sup>[8]</sup>; Sinha 等人利用 NMR, ESR, MAS, SEM 等多种方法研究了 Mn 在 MnAPO-11 和 MnAPO-41 骨架中的位置<sup>[9]</sup>。

近年来, 计算机模拟在微孔磷酸铝的结构和性质研究上取得了很大进展。在这里, 我们用分子模拟的方法, 研究过渡金属锰(II)取代的三维微孔磷酸铝 AFN。这一工作对于金属取代的微孔化合物的结构研究具有一定的指导意义。

## 1 理论方法

分子模拟在 MSI 公司提供在 Cerius<sup>2</sup><sup>[10]</sup>软件中进行, 利用 OFF (Open Force Field) 模件中的 Burchart1.01-Dreiding2.2 力场进行计算。其中, Burchart 力场<sup>[11,12]</sup>用于处理分子筛骨架, Dreiding II 力场<sup>[13]</sup>用于处理分子间和分子内相互作用。根据一些已知的磷酸锰的结构数据, 我们在原有力场中添加了有关 Mn(II)的参数:  $R_0=2.12$  和  $D_0=109.76 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

我们首先在 Cerius<sup>2</sup> 软件中搭建 MnAPO-14 (AFN)<sup>[14]</sup>的骨架结构, 将其中的 Mn 原子用 Al 取代, 标记为 Al(4), 并去掉配位水, 优化后的结构作为起始模型, 实验用模板剂三乙烯二胺(DABCO)作为客体分子填充在八元环孔道中。其中, DABCO 为单质子化, 用来平衡骨架因 Mn(II)取代带来的负电荷。再利用带有两个配位水分子的 Mn(II)原子分别取代起始模型中不同的 Al 位置, 取代后形成的各种理论模型利用能量最小化方法进行优化, 获得最稳定构型, 并计算其骨架能量和主-客体间的相互作用能。

## 2 结果与讨论

在报道的 MnAPO-14<sup>[14]</sup>结构中,  $\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  八面体,  $\text{AlO}_4$  四面体和  $\text{PO}_4$  四面体通过桥氧原子连接构成含有八元环孔道的三维骨架结构, 其 Mn/Al 比为 1/3。单质子化的有机模板剂 DABCO 分子位于八元环孔道中, 平衡骨架的负电荷。MnAPO-14 的骨架结构与磷酸铝 AFN 同构, 它可以看作是磷酸铝 AFN 骨架中的 25% 的 Al 原子被带有两个顺式配位水的 Mn(II)原子取代构成的。XRD 研究表明, MnAPO-14 无机骨架的稳定性与孔道中存在的有机模板剂密切相关。当高温煅烧到 400 °C 时, Mn 原子上配位的水分子脱出, 有机模板剂分解, 随之骨架塌陷。这与以前报道的 AlPO-14 的热稳定性不同, 可能与 MnAPO-14 中较强的主-客体相互作用有关。

当 MnAPO-14 骨架中的 Mn(II)原子被 Al(4)取代后, 优化得到的起始模型(如图 1)具有  $P\bar{6}1$  对称性, 晶胞参数  $a=0.9554 \text{ nm}$ ,  $b=0.9430 \text{ nm}$ ,  $c=1.0252 \text{ nm}$ ,  $\alpha=76.50^\circ$ ,  $\beta=77.15^\circ$  和  $\gamma=84.93^\circ$ 。其骨架中有四个不等价的 Al 位置, 分别记为 Al(1), Al(2), Al(3)和 Al(4)。为了研究 Mn 在 MnAPO-14 结构中理论上最可能的取代位置, 我们分别用 Mn(II)原子取代理论模型中四个不等价 Al 位置, 得到 Mn/Al 比为 1/3 的理论模型。为了与实验相一致, 取代模型中的 Mn 原子上也键合两个配位水。配位水与 Mn 原子的配位形式有两种: 一种为顺式配位, 一种为反式配位。当水分子顺式配位时, 两个水分子与 Mn 原子周围的四个桥 O 原子共有六种可能的排列方式, 因此, 共建立 28 个不同的理论模型。

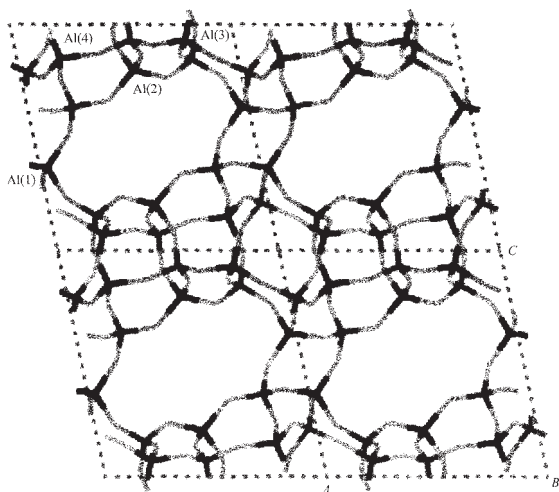


图 1 沿[010]方向初始模型结构

Fig.1 Initial model view along [010] direction

通过结构优化, 我们得到了 22 种能稳定存在的 MnAPO-14 的理论模型, 计算结果按取代位置及能量由低到高的顺序排列在表 1 中。表 1 的结果显示, 当没有有机模板剂存在时, Mn 原子取代 Al(1)和 Al(4)位置时, 骨架能量较低 ( $-6544.97 \sim -6595.60 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), 而取代 Al(2)和 Al(3)位置时, 能量较高 ( $-6495.84 \sim -6584.06 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。这说明 Al(1)和 Al(4)位置较容易被 Mn 取代。其中, 模型 M1 的骨架能量最低, 为  $-6595.60 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。表明当 Mn 原子取代 Al(1)位置, 且两个配位水分子为顺式构型, 分别与 Al(1)原子连接的 O4 和 O1 相对时, 无机骨架最稳定。而当 Mn 原子取代 Al(4)位置, Mn 上两个配位水分别与 O7 和 O8 相对时(即模型 M22), 骨架能量为  $-6593.86 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 比前一种情况稍高 1.74

表 1 计算的 MnAPO-14 理论模型的骨架能量( $E_f$ )和主-客体相互作用能( $E_{\text{inter}}$ )Table 1 Calculated framework energy ( $E_f$ ) and interaction energy of host-guest ( $E_{\text{inter}}$ ) (kcal·mol<sup>-1</sup> per unit cell) in theoretical models of MnAPO-14

| Substituted site | Model | Bonded sites of H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> | Without template   | With template      |           |
|------------------|-------|-----------------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------|
|                  |       |                                               | $E_f$ <sup>b</sup> | $E_{\text{inter}}$ | $E_f$     |
| Al(1)            | M1    | O4, O1                                        | -6 595.60          | -19.15             | -6 551.82 |
|                  | M2    | O17, O1                                       | -6 591.81          | -18.62             | -6 566.08 |
|                  | M3    | O17, O3                                       | -6 578.54          |                    |           |
|                  | M4    | O4, O3                                        | -6 567.59          |                    |           |
|                  | M5    | <i>trans</i> -position                        | -6 558.87          |                    |           |
|                  | M6    | O1, O3                                        | -6 544.97          |                    |           |
|                  | M7    | O4, O17                                       | —                  |                    |           |
| Al(2)            | M8    | O11, O6                                       | -6 583.49          | -13.64             | -6 538.77 |
|                  | M9    | O2, O6                                        | -6 570.23          | -22.42             | -6 523.87 |
|                  | M10   | O11, O2                                       | -6 566.48          |                    |           |
|                  | M11   | O5, O11                                       | -6 562.24          |                    |           |
|                  | M12   | <i>trans</i> -position                        | -6 526.31          |                    |           |
|                  | M13   | O5, O6                                        | —                  |                    |           |
|                  | M14   | O5, O2                                        | —                  |                    |           |
| Al(3)            | M15   | O9, O10                                       | -6 584.06          | -21.00             | -6 547.33 |
|                  | M16   | O18, O10                                      | -6 583.28          | -21.07             | -6 557.45 |
|                  | M17   | O9, O18                                       | -6 581.09          |                    |           |
|                  | M18   | O9, O12                                       | -6 505.49          |                    |           |
|                  | M19   | O12, O10                                      | -6 499.82          |                    |           |
|                  | M20   | <i>trans</i> -position                        | -6 499.46          |                    |           |
|                  | M21   | O18, O12                                      | -6 495.84          |                    |           |
| Al(4)            | M22   | O7, O8                                        | -6 593.86          | -33.49             | -6 588.37 |
|                  | M23   | O15, O13                                      | -6 582.00          | -25.50             | -6 543.63 |
|                  | M24   | O7, O13                                       | -6 576.12          |                    |           |
|                  | M25   | <i>trans</i> -position                        | -6 566.96          |                    |           |
|                  | M26   | O15, O7                                       | —                  |                    |           |
|                  | M27   | O15, O8                                       | —                  |                    |           |
|                  | M28   | O8, O13                                       | —                  |                    |           |

<sup>a</sup> The bonded sites of two coordinated H<sub>2</sub>O in *cis*-position are opposite to bridging On and Om atoms, respectively; <sup>b</sup> —: unstable existed models.

kcal·mol<sup>-1</sup>。另外,计算结果显示,在四个不同的 Al 取代位置上,两个水分子以顺式与 Mn 配位时大多比反式配位时骨架稳定。如 Mn 取代 Al(2)位置时,反式配位构型比顺式配位构型的骨架能量平均高 44.3 kcal·mol<sup>-1</sup>。这与实验中观测到的 Mn(II)原子上的两个水分子为顺式构型是一致的。

为了进一步研究 Mn(II)在骨架中的取代位置与孔道中存在的客体分子的关系,我们计算了一个晶胞中有两个 DABCO 分子位于八元环孔道时,八种较稳定模型的主-客体间的相互作用能量及相应的骨架能量(见表 1)。计算结果表明,模型 M22 的骨架

能量和主-客体相互作用能均远远低于其他几种理论模型,分别为-6 588.37 和-33.49 kcal·mol<sup>-1</sup>。而原来结构稳定的模型 M1 的骨架能量和主-客体相互作用能分别为-6 551.82 和-19.15 kcal·mol<sup>-1</sup>。这表明,在有机模板剂存在下,Mn 取代 Al(4)位置,两个配位水以顺式排列,且分别与 O7 和 O8 相对时,骨架最稳定并具有最低的主-客体相互作用能。这一模拟结果与 MnAPO-14 的实验结构是一致的,如图 2 所示。

另外,两个模板剂 DABCO 分子位于八元环的位置与实验结构中有机胺的位置吻合的很好。优化

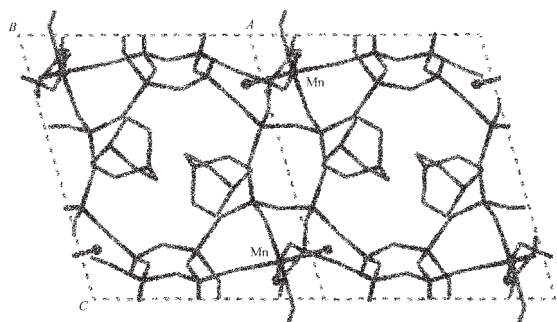


图 2 优化后模型 M22 沿[010]方向结构图(为了清晰起见,模板剂上的 H 原子未显示)

Fig.2 Optimized model M22 view along [010] direction (for clarity, the H atoms are omitted)

后模型具有  $P\bar{1}$  对称性, 晶胞参数  $a=0.9595\text{ nm}$ ,  $b=0.9768\text{ nm}$ ,  $c=1.1989\text{ nm}$ ,  $\alpha=72.74^\circ$ ,  $\beta=77.17^\circ$  和  $\gamma=82.49^\circ$ , 与实验结果也比较相近。这一研究结果符合了 Stucky 等人提出的电荷密度匹配原则<sup>[15]</sup>, 即过渡金属在骨架中的多少是由模板剂胺分子的几何形状和电荷来决定的。

### 3 结 论

利用分子模拟方法研究了过渡金属锰(II)在微孔磷酸铝锰 MnAPO-14 结构中的取代。研究表明, 锰在 AFN 骨架中的取代位置和键合水的位置受孔道中存在的有机模板剂影响很大。当带有两个配位水的二价锰原子取代 Al(4)位置, 并且两个水分子以顺式方式配位时, 骨架能量和主-客体间的相互作用能最低, 理论模拟结构与实验结果吻合的很好。这一模拟结果再次表明了主-客体间的电荷密度匹配原则是决定过渡金属取代位置和取代量的重要因素。

### 参考文献:

- [1] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, et al. *US Patent* **1982**, 4,310,440
- [2] Meier W M, Olson D H, Baerlocher Ch. *Atlas of Zeolite Structure Types*, 5th Edition, **2000**.
- [3] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文勤), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Molecular Sieves and Porous Material Chemistry*(分子筛与多孔材料化学). Beijing: Science Press, **2004**.6~7
- [4] Hartmann M, Kevan L. *Research on Chemical Intermediates*, **2002**,28(7~9):625~695
- [5] Hartmann M, Kevan L. *Chem. Rev.*, **1999**,99(3):635~663
- [6] Chao K J, Wei A C, Wu H C, et al. *Catalysis Today*, **1999**,49(1~3):277~284
- [7] Thomas J M, Raja R, Sankar G, et al. *Nature*, **1999**,398(6724):227~230
- [8] Norby P, Christensen A N, Hanson J C. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**(6):1216~1221
- [9] Sinha A K, Satyanarayana C V V, Srinivas D, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**,35~36:471~481
- [10] Cerius 2, Molecular Simulations / Biosym Corporation: San Diego, CA, **1995**.
- [11] de Vos Burchart E. *Studies on Zeolite, Molecular Mechanics, Framework Stability and Crystal Growth, Thesis, Ph. D. Technische Universiteit Delft*, **1992**.
- [12] de Vos Burchart E, van Bekkum H, van de Graaf B, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**,88:2761~2769
- [13] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**:8897~8809
- [14] Shi L, Li J, Yu J, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**,43:2703~2707
- [15](a)Feng P, Bu X, Stucky G D. *Nature*, **1997**,388:735~741  
(b)Bu X, Feng P, Stucky G D. *Science*, **1997**,278:2080~2085