

MCM-22 分子筛酸性的 DFT 理论计算研究

鲍莹¹ 周丹红^{*,1,2} 杨明媚² 辛长波¹ 武跃¹

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 本文利用量子力学中的密度泛函理论(DFT)计算, 研究了 MCM-22 分子筛骨架 Al 在 8 个不同的 T 位的分布和 Brønsted 酸的落位及强度。所有计算基于分子筛的 8T 簇模型 $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si-O(H)-T(OSiH}_3)_3$ (T=Si, Al), 采用 DFT 的 BLYP 方法, 所有原子均应用 DNP 基组。通过计算(Al, H)/Si 替代能和质子亲和势, 得出推论: MCM-22 分子筛中骨架 Al 的最有利落位在 T1, T4, T3 和 T8 位。而形成 Brønsted-酸的最可能的位置为 Al1-O3-Si4, Al4-O3-Si1, Al3-O11-Si2 和 Al8-O10-Si2 桥基。Al1-O3H-Si4 和 Al4-O3H-Si1 位的酸性强度接近, Al3-O11H-Si2 和 Al8-O10H-Si2 位的酸性分别略低于和略高于前两个酸位。通过计算模板剂分子六次甲基亚胺(HMI)与 B-酸中心的相互作用, 进一步探讨了 HMI 对分子筛中 Al 落位的靶向作用。

关键词: MCM-22 分子筛; Brønsted 酸; DFT 计算; 模板剂

中图分类号: O613.72; O614.3*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-0971-06

Density Functional Theory Studies on the Acidity of MCM-22 Zeolite

BAO Ying¹ ZHOU Dan-Hong^{*,1,2} YANG Ming-Mei² XIN Chang-Bo¹ WU Yue¹

(¹ Chemistry and Chemical Engineering College, Liaoning Normal University, Dalian 116029)

(² State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023)

Abstract: Density functional theory has been applied to study the distribution of the framework aluminum atoms at eight inequivalent T sites and the acidity of Brønsted acid in MCM-22 zeolite. The calculations were performed with BLYP hydride functional and DNP basis set, using 8T cluster model $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si-O(H)-T(OSiH}_3)_3$, where T=Si or Al. According to the calculated (Al, H)/Si substitution energies and proton affinity, it was proposed that the most favorable sites for Al substitution are T1, T4, T3 and T8 sites. The preferable Brønsted acid sites locate at Al1-O3H-Si4, Al4-O3H-Si1, Al3-O11H-Si2 and Al8-O10H-Si2 bridging groups. The acidity of Al1-O3H-Si4 and Al4-O3H-Si1 is equivalent, Al3-O11H-Si2 and Al8-O10H-Si2 sites are less and higher than the first two Brønsted acid sites, respectively. The orientating effect of the hexamethylenimine(HMI) template molecule on the location of the framework aluminum atoms was also considered by calculating the interaction energies between the cationic template HMIH^+ and the zeolite anionic centers Zeo-AlO_4^- .

Key words: MCM-22 zeolite; Brønsted acid; DFT calculation; template

沸石分子筛是一类重要的具有规则孔道结构的无机材料, 它在石油和化学工业中扮演重要的催化角色。许多分子筛的催化性质直接和 Brønsted 酸(B-酸)的酸性有关, 分子筛中骨架 Al 原子的含量和分

布也直接关系到 B-酸的强度和催化剂的性能^[1,2]。尽管实验上可以利用红外光谱(FTIR)或固体核磁共振(MAS NMR)来检测羟基的振动频率及 Si, Al 原子的分布, 但只能给出酸性的大致信息。由于 Al 原子取

收稿日期: 2004-10-20。收修改稿日期: 2005-04-07。

辽宁省教育厅基金资助项目(No.202122025)。

*通讯联系人。E-mail: dhzhou@dicp.ac.cn

第一作者: 鲍莹, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 理论与计算化学。

代 Si 原子以后, 将影响周围骨架的结构和电子环境, 因此应用 DFT 量子化学计算可以预测骨架 Al 原子的位置和分子筛酸性。

MCM-22 分子筛是 1990 年 Mobil 公司合成出的一种新型分子筛^[3], 由于其独特的孔道结构和特殊的催化性能正引起人们的日益重视^[4-7]。MCM-22 分子筛由两套独立的孔结构构成^[8], 一个是 10 元环 (10MR) 构成的二维正弦曲线状孔道, 孔径为 $0.4 \text{ nm} \times 0.5 \text{ nm}$, 另一套由 12 元环 (12MR) 的超笼组成, 超笼大小为 $0.71 \text{ nm} \times 1.82 \text{ nm}$, 通过六个略微扭曲的十元孔口可以进入这些超笼。一般 MCM-22 分子筛的 Si/Al 比为 15, 呈薄片状^[9], 表面上主要是 12 元环的超笼。由 Leonowicz 等人提出的 MCM-22 分子筛晶体的对称性为 $P6/mmm$, 每个晶胞内共有 72 个 T 原子, 分别属于 8 个不同的晶格位置 (见图 1)。关于 MCM-22 分子筛中 Al 的分布和 B-酸的落位一直是研究的热点。在 IR 光谱中有两个和 B-酸 O-H 基团伸缩振动有关的峰^[10,11]: 一个是 3580 cm^{-1} 处的弱峰, 另一个是 3624 cm^{-1} 处的强吸收带。后者又包含两个成分 3628 cm^{-1} 峰和 3618 cm^{-1} 峰, 它们被分别归属于六棱柱、12MR 超笼和 10MR 正弦孔道内的桥羟基。陈雷等人^[12]在 ^{27}Al MAS NMR 谱中骨架四配位铝的范围内观察到了 3 个信号, 证明 MCM-22 分子筛有三种骨架铝。尽管这些实验结果为 MCM-22 分子筛酸性的研究提供了很多有用的信息, 但都不能给出 Al 替代位及 B-酸落位的准确坐标位置。

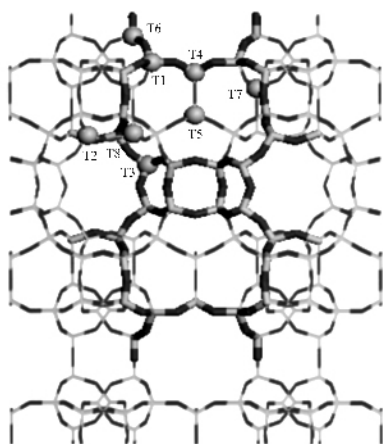


图 1 MCM-22 分子筛的结构及 8 个 T 位的示意图

Fig.1 Structure of MCM-22 zeolite showing the eight different T sites

近年来密度泛函理论 (DFT) 计算被广泛用于分子筛的研究, 与其它计算方法相比, DFT 在处理电子相关作用时更具有优势^[13]。Stave 等人^[14], Chatterjee

等人^[15,16]都曾用 DFT 理论对 ZSM-5 分子筛进行了研究, 均得到了与实验吻合很好的结论, 同时也提供了实验无法得到的重要信息。

目前, 关于 MCM-22 分子筛的量子化学计算还很少。Sastre 等人^[17]用原子模拟方法预测了 B-酸的强度、稳定性和可能的落位。亦对所有的可能位置上的 O-H 伸缩振动频率加以计算, 得到了与实验基本接近的数据。王妍等利用量子力学的 DFT 计算研究了 MCM-22 分子筛 B-酸位上酸性质子的跳跃情况^[18], 并对碱性大分子探测分子筛外表面酸性的过程做了详细研究, 进一步确定了外表面上 B-酸的落位在 T1 或 T4 位^[19]。

在我们以往的工作中曾用 DFT 方法对 MCM-22 的 Al/Si 和 (Al, H)/Si 替代能、B-酸羟基的振动频率及电荷加以计算, 预测了可能的 Al 替代位、B-酸落位和强度^[20]。但是采用的是 5T 模型 $\text{T}(\text{OSiH}_3)_4$ ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) 以及局域态密度近似的 PWC 方法。由于模型较小和计算方法的限制, 使计算结果的可信度不高。为了提高理论计算的准确性, 在我们当前的工作中采用了 8T 模型 $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{T}(\text{OSiH}_3)_3$ ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$), 梯度校正的非局域态密度近似的计算方法 BLYP, 从而给出更精确合理的计算结果。

在本工作中, 我们还进一步考虑了分子筛合成过程中模板剂对 Al 分布的导向作用。Shantz 等人^[21,22]利用 NMR 技术研究 Al-ZSM-12 分子筛中的 Al 分布时发现, Al 原子在分子筛中的分布不是随机的, 而是受到合成过程中使用的模板剂的影响。在合成过程中模板剂带正电荷, 由于静电作用而吸引 Al 原子形成阴离子中心 ($\text{Zeo}-\text{AlO}_4^-$)。在焙烧阶段, 模板剂分子被脱除, 同时在分子筛骨架上形成 B-酸中心。也就是说, 模板剂的加入不仅对分子筛的孔道结构起导向作用, 而且还通过与 Al 原子之间的作用影响了其分布。Sastre 等人^[23,24]用原子模拟方法对 ITQ-7 和 ZSM-18 分子筛进行研究, 同样证实了模板剂对于 Al 落位的靶向作用。在当前工作中, 我们应用 DFT 方法计算 HMI 阳离子与 $\text{Zeo}-\text{AlO}_4^-$ 中心的相互作用, 探讨模板剂对 Al 落位的靶向作用。

1 计算方法和模型的选取

1.1 模型的选取

计算模型中各原子的坐标均取自 Leonowicz 等人^[8]报道的 MCM-22 晶体结构, 其中 T 原子为相应的骨架 Si 所在的位置。计算选取以 T-O-T 桥基为中

心的含 34 个原子的 8T 模型 $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si-O}(\text{H})\text{-T}(\text{OSiH}_3)_3$ ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$), 见图 2, 图中列出了 T1 至 T8 位的簇模型。由于 T7 位被包裹在骨架的笼内, 完全不可接近, 所以不予考虑。我们也考虑到了更大的含 52 个原子的 8T 模型 $((\text{OH})_3\text{SiO})_3\text{Si-O}(\text{H})\text{-T}(\text{OSi}(\text{OH})_3)_3$ (如图 3), 但截取过程中发现骨架最外层有共用 Si 原子的

现象, 且不同模型中共用 Si 原子数目不同, 不利于各位点之间的比较, 因此选择含 34 个原子的 8T 模型。在所有的模型中, 最外层的骨架 O 原子都用 H 原子替代, 用来饱和截取骨架所形成的悬断键, 同时固定 Si-H 键长为 0.1460 nm。

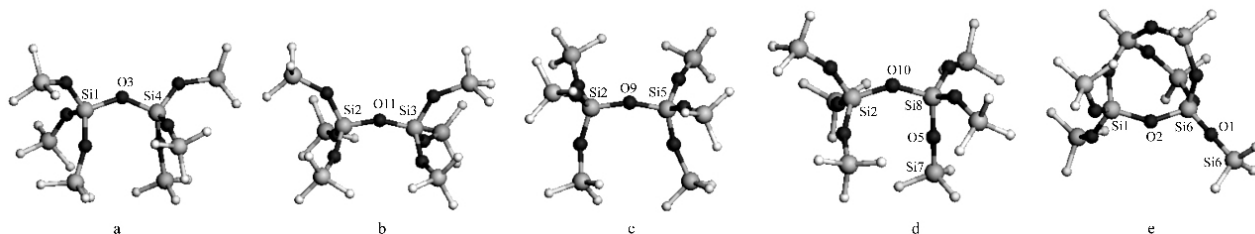


图 2 MCM-22 分子筛的 8T 簇模型(含 34 个原子)

Fig.2 8T cluster models of MCM-22 zeolite (34 atoms)

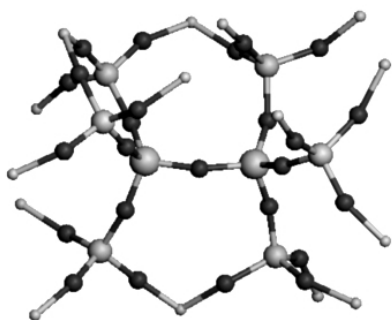


图 3 MCM-22 分子筛 8T 簇模型(含 52 个原子)

Fig.3 8T cluster model of MCM-22 zeolite(52 atoms)

计算所需的 $[(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si-O-Al}(\text{OSiH}_3)_3]^- \text{-HMIH}^+$ 模型是通过将部分优化过的 $[(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si-O-Al}(\text{OSiH}_3)_3]^-$ 模型和完全优化过的 HMIH⁺ 阳离子组合在一起获得的(如图 4), 其摆放的位置来自周丹红^[25]等人用 Monte Carlo 方法和分子力学方法研究的 HMI 在 MCM-22 分子筛中的取向。以此作为初始模型用 DFT 方法进行结构优化。

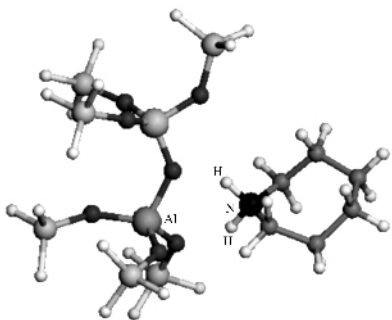


图 4 $[(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si-O-Al}(\text{OSiH}_3)_3]^- \text{-HMIH}^+$ 模型

Fig.4 Model of $[(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si-O-Al}(\text{OSiH}_3)_3]^- \text{-HMIH}^+$

1.2 计算方法

所有计算都在 Materials Studio 软件包中的 DMol 3 模块中完成, 我们采用加入梯度校正的非局域态密度近似(GGA)的方法, 选择 BLYP 泛函来处理交互相关能。所有原子都采用 DNP 基组, 相当于 6-31G**Gaussian 轨道基组。

在计算过程中, 簇模型的最外两层原子固定在其晶体结构的位置上, 其它的内部原子在优化过程中松弛。对于 T-O-T 键角是 180 度的桥基, 则还要固定桥基 O 原子, 以避免骨架结构塌陷的情况出现。计算 $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Si-O-Al}(\text{OSiH}_3)_3$ 模型时, 整个体系带一个负电荷。

2 结果与讨论

2.1 Al/Si 和 (Al,H)/Si 替代能

在 8T 模型中是以 T-O-T 桥基为中心, T1 至 T8 位分别用 Al 原子替代。T6 位在以往的 5T 模型的研究^[20]中发现无论是原 $\text{Si}(\text{OSiH}_3)_4$ 簇模型优化后的能量, 还是 Al 替代后 $\text{Al}(\text{OSiH}_3)_4$ 簇模型优化后的能量都是最高的, 其 Al/Si 和 (Al,H)/Si 替代能也都比较高, 不利于 Al 的替代。我们也截取了 T6 位的 8T 模型(如图 2e), 发现有共用 O 原子的情况出现, 而且 Si6-O1-Si6 的键角是 180°。计算后发现无论是原始模型, 还是 Al 替代的模型优化后的能量都确实是所有 T 位中能量最高的一个, 虽然计算得到的替代能不高, 但 Al6-O1-Si6 的键角变为 166.1°, 不利于骨架的稳定, 所以予以排除。T8 位的 Si8-O5-Si7 键角也是 180°, 但优化后 Al8-O5-Si7 的键角为 177.9°, 不

会引起骨架结构的明显变化,所以在考虑 Al 落位时也包括了 T8 位。

Al/Si 替代能可以表示为 $\Delta E_{(\text{Al})} = E_{\text{Al-O-Si}} - E_{\text{Si-O-Si}}$, 计

表 1 不同 T 位上的 Al/Si 替代能

Table 1 Al/Si substitution energies at different T sites, $\Delta E_{(\text{Al})}$

Model	$E_{\text{Si-O-Si}}$ (a.u.)	$E_{\text{Al-O-Si}}$ (a.u.)	$\Delta E_{(\text{Al})}$ (a.u.)	$\Delta E'_{(\text{Al})}$ / (kcal·mol ⁻¹)
Al1-O3-Si4	-2 854.226 37	-2 807.278 21	46.948 16	2.25
Al2-O11-Si3	-2 854.221 14	-2 807.255 08	46.966 06	13.49
Al2-O9-Si5	-2 854.213 75	-2 807.251 32	46.962 43	10.78
Al2-O10-Si8	-2 854.208 73	-2 807.246 98	46.961 75	10.78
Al3-O11-Si2	-2 854.221 14	-2 807.262 72	46.958 42	8.69
Al4-O3-Si1	-2 854.226 37	-2 807.276 30	46.950 08	3.45
Al5-O9-Si2	-2 854.213 75	-2 807.269 18	46.944 57	0
Al6-O2-Si1	-2 852.929 50	-2 805.991 49	46.938 10	
Al8-O10-Si2	-2 854.208 73	-2 807.260 46	46.948 27	2.32

通过计算发现,Al 替代后,各位点能量的最大差值约为 13 kcal·mol⁻¹。这表明各中心 T 原子周围的骨架结构稳定性存在差异,因此 Al 原子的替代具有结构选择性。Al 原子将优先位于替代能较小的位点上。从表 1 中可以看出,所有 T2 位的替代能都较高,比 Al1 和 Al4 位高出 7 kcal·mol⁻¹ 以上,所以最不利于 Al 的替代。其它几个 T 位替代能大小的顺序是 T3>T4>T8>T1>T5。

进一步考虑 Al 原子替代后产生的 B-酸的落位,则每个中心 Al 原子有四种可能性,这样共有 32

算结果见表 1。为了便于比较,以 Al5-O9-Si2 模型的 $\Delta E_{(\text{Al})}$ 作为参考,得到各相对替代能 $\Delta E'_{(\text{Al})}$ 。

个 Al(OH)Si 位点。但在计算之前我们排除了一些不可能的情况,如有些含有计算后会引起骨架结构塌陷的 180° T-O-T 键角的位点,不予考虑;有些酸羟基的 O-H 键位于骨架的笼内或指向骨架的内部,成为被封闭的酸性位,可以忽略。

B-酸的落位可以用 (Al,H)/Si 替代能 $\Delta E_{(\text{Al,H})} = E_{\text{Al-OH-Si}} - E_{\text{Si-O-Si}}$ 来考察, $\Delta E_{(\text{Al,H})}$ 越低越有利于 B-酸的落位,计算结果见表 2。同样,为了便于比较,以 Al1-O3H-Si4 模型的 $\Delta E_{(\text{Al,H})}$ 作为参考,用 $\Delta E'_{(\text{Al,H})}$ 表示 (Al,H) 的相对替代能。

表 2 不同 T 位上的 (Al,H)/Si 替代能

Table 2 (Al, H)/Si substitution energies at different T sites, $\Delta E_{(\text{Al,H})}$

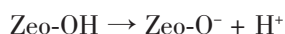
T sites	Model	$E_{\text{Si-O-Si}}$ (a.u.)	$E_{\text{Al-OH-Si}}$ (a.u.)	$\Delta E_{(\text{Al,H})}$ (a.u.)	$\Delta E'_{(\text{Al,H})}$ / (kcal·mol ⁻¹)
T1	Al1-O3H-Si4	-2 854.226 37	-2 807.752 29	46.474 08	0
T2	Al2-O11H-Si3	-2 854.221 14	-2 807.731 96	46.489 18	9.48
T2	Al2-O9H-Si5	-2 854.213 75	-2 807.716 71	46.497 04	14.41
T2	Al2-O10H-Si8	-2 854.208 73	-2 807.712 43	46.496 30	13.94
T3	Al3-O11H-Si2	-2 854.221 14	-2 807.740 75	46.480 39	3.96
T4	Al4-O3H-Si1	-2 854.226 37	-2 807.750 23	46.476 15	1.30
T5	Al5-O9H-Si2	-2 854.213 75	-2 807.731 15	46.482 60	5.35
T8	Al8-O10H-Si2	-2 854.208 73	-2 807.729 46	46.479 27	3.26

由表可知:Al1-O3H-Si4、Al4-O3H-Si1、Al8-O10H-Si2 和 Al3-O11H-Si2 位 $\Delta E_{(\text{Al,H})}$ 较低,Al2 位的 $\Delta E_{(\text{Al,H})}$ 都较高,即 Al1-O3H-Si4、Al4-O3H-Si1、Al8-O10H-Si2 和 Al3-O11H-Si2 位形成 B-酸的可能性较大,T2 位不利于 B-酸落位。此外,Al5-O9H-Si2 模型在优化之后,虽然替代能也不高,但是 O-H 键的指向平行靠近于分子筛的骨架,成为不太可能的酸性位点,所以可以排除 B-酸落位在 Al5-O9-Si2 桥上。

为了表征各位点的酸性强度,我们计算了去质子化能、羟基伸缩振动频率、羟基键长以及质子氢的电荷强度和电离度。

2.2 去质子化能

分子筛固体酸的质子亲和力可以用去质子化能来表示:



$$\Delta E_{\text{D}} = E_{\text{Zeo-O}^-} - E_{\text{Zeo-OH}}$$

ΔE_D 越小,给予质子的能力越大,酸性越强。对各个可能的酸性位点去质子化能的计算结果见表 3,以

Al8-O10H-Si2 作为参考,得到各位点的相对去质子化能 $\Delta E'_D$ 。

表 3 不同 T 位上的去质子化能

Table 3 Deprotonation energies at different T sites, ΔE_D

T sites	Model	E_{Zeo-O^-} (a.u.)	E_{Zeo-OH} (a.u.)	ΔE_D (a.u.)	$\Delta E'_D$ / (kcal·mol ⁻¹)
T1	Al1-O3H-Si4	-2 807.278 21	-2 807.752 29	0.474 08	3.19
T3	Al3-O11H-Si2	-2 807.262 72	-2 807.740 75	0.478 03	5.67
T4	Al4-O3H-Si1	-2 807.750 23	-2 807.750 23	0.473 93	3.10
T8	Al8-O10H-Si2	-2 807.260 46	-2 807.729 46	0.469 00	0

从表中的数据来看 Al4-O3H-Si1 和 Al1-O3H-Si4 位的去质子化能基本相同;Al8-O10H-Si2 位略低 3.1 kcal·mol⁻¹,而 Al3-O11H-Si2 位略高 2.5 kcal·mol⁻¹。因此酸性强弱的顺序是 Al8-O10H-Si2>Al4-O3H-Si1 $\approx$ Al1-O3H-Si4>Al3-O11H-Si2。

2.3 O-H 伸缩振动频率、键长和电荷强度

分子筛酸性的强度还可以用 O-H 伸缩振动频率 ν_{OH} 、键长 d_{OH} 和质子氢的电荷强度 q_H 或电离度 $|q_H q_O|$ 来表征。伸缩振动频率越小,键长越长或电荷强度越高,则酸性强度越大。其中质子氢的电荷以 Mulliken 电荷表示,有关计算结果列于表 4。

从表中可见,T1 位 O-H 键长为 0.097 6 nm,而

在 T3,T4 和 T8 位都是 0.097 7 nm,基本相同。质子氢的电荷在 T1 和 T4 位的桥羟基上分别为 0.346 和 0.345,而在 T3 和 T8 位的桥羟基上分别为 0.352 和 0.353,明显高于 T1,T4 位。但是我们也不得不提到,Mulliken 电荷的计算与结构因素有很大关系,因此不能过于依赖该计算结果。羟基伸缩振动频率的计算结果显示的顺序是 Al3-O11H-Si2<Al8-O10H-Si2<Al4-O3H-Si1<Al1-O3H-Si4。这里我们必须强调,尽管 Al3-O11H-Si2 的 ν_{OH} 最小,但是该桥基处于交叉孔道中的六棱柱上,结构的张力是导致 O-H 振动频率较小的原因,因此不能仅仅根据振动频率证明 Al3-O11H-Si2 位的酸性最强。

表 4 不同酸性位上桥羟基的 O-H 键长、伸缩振动频率及 Mulliken 电荷

Table 4 Calculated O-H bond distances, stretching frequencies and Mulliken charges at different hydroxyl bridges

T sites	Model	ν_{OH} / cm ⁻¹	d_{OH} / nm	q_H	$ q_H q_O $
T1	Al1-O3H-Si4	3 676.5	0.097 6	0.346	0.247
T3	Al3-O11H-Si2	3 640.4	0.097 7	0.352	0.249
T4	Al4-O3H-Si1	3 665.8	0.097 7	0.345	0.246
T8	Al8-O10H-Si2	3 660.4	0.097 7	0.353	0.250

综上所述,为了表征分子筛各 B-酸位点的酸性强度,我们分别计算了 ΔE_D 、 ν_{OH} 、 d_{OH} 和 q_H 。这些性质分别从 O-H 键异裂的能力和 O-H 键的强度来表征酸性,受到化学组成、几何构型和电场、静电场因素的影响是不同的,所以四种性质计算没有得出完全平行的结论。

根据各种性质计算的基本假定和计算方法的可可靠性,我们主要依据去质子化能的计算结果对酸性进行评价,即酸性强弱的顺序为 Al8-O10H-Si2>Al1-O3H-Si4 $\approx$ Al4-O3H-Si1>Al3-O11H-Si2。

2.4 模板剂的靶向作用

在 MCM-22 分子筛的合成过程中,模板剂阳离子 HMIH⁺ 与阴离子中心 Zeo-AlO₄⁻ 之间存在着一定的相互作用,我们选择 8T 簇模型,用 DFT 方法计算

这种相互作用能 ΔE_{int} ,即:

$$\Delta E_{int} = E_{T-HMIH} - E_T - E_{HMIH^+}$$

其中 E_T 表示 [(H₃SiO)₃Si-O-Al(OSiH₃)₃]⁻ 体系的能量, E_{HMIH^+} 表示 HMIH⁺ 优化后的能量,数值为 -291.534 62 a.u., E_{T-HMIH} 表示 [(H₃SiO)₃Si-O-Al(OSiH₃)₃]⁻-HMIH⁺ 体系的能量。根据计算结果,相互作用越强,即 ΔE_{int} 越负,则越有利于骨架 Al 的落位及 B-酸位的形成。计算的结果见表 5,为了便于比较,以 Al2-O9-Si5-HMIH⁺ 相互作用能为基准,得各相对的相互作用能 $\Delta E'_{int}$ 。

从计算结果可以看出,模板剂与骨架阴离子中心相互作用最强的位点仍在 T1 和 T4 位,其次是在 T3 和 T8 位。而对 T2 位,则与 T-O-T 桥基所处的位置有关,Al2-O11-Si3-HMIH⁺ 和 Al2-O10-Si8-HMIH⁺

表 5 模板剂阳离子与不同位置阴离子中心的相互作用能

Table 5 Interaction energies of HMIH⁺ with anionic centers at different T sites

T sites	Model	E_T (a.u.)	E_{T-HMIH} (a.u.)	ΔE_{int} (a.u.)	$\Delta E'_{int}$ / (kcal·mol ⁻¹)
T1	Al1-O3-Si4-HMIH ⁺	-2 807.278 21	-3 098.963 52	-0.150 69	-9.83
T2	Al2-O11-Si3-HMIH ⁺	-2 807.255 08	-3 098.936 49	-0.146 79	-7.38
T2	Al2-O9-Si5-HMIH ⁺	-2 807.251 32	-3 098.920 97	-0.135 03	0
T2	Al2-O10-Si8-HMIH ⁺	-2 807.246 98	-3 098.926 19	-0.144 59	-6.00
T3	Al3-O11-Si2-HMIH ⁺	-2 807.262 72	-3 098.942 77	-0.145 43	-6.53
T4	Al4-O3-Si1-HMIH ⁺	-2 807.276 30	-3 098.961 51	-0.150 59	-9.76
T5	Al5-O9-Si2-HMIH ⁺	-2 807.269 18	-3 098.941 66	-0.137 86	-1.78
T8	Al8-O10-Si2-HMIH ⁺	-2 807.260 46	-3 098.940 49	-0.145 41	-6.51

体系的相互作用能几乎与 Al3-O11-Si2-HMIH⁺和 Al8-O10-Si2-HMIH⁺体系等同。这表明这些位置可能在合成最初已经生成,但在焙烧脱除模板剂后很容易脱铝,不形成 B-酸位,这样便与前面替代能计算的结果一致。表中结果也表明 T5 位不利于 B-酸生成。

3 结 论

根据以上计算结果,综合考虑影响 Al 落位和 B-酸落位的各种因素,我们得出如下推论:

(1) 根据 Al/Si 和(Al,H)/Si 替代能,以及模板剂对 Al 落位的靶向作用,最有利的骨架铝落位在超笼中的 T1、T4 位和正弦孔道中的 T3、T8 位。最可能的 B-酸位在 Al1-O3H-Si4, Al4-O3H-Si1, Al3-O11H-Si2 和 Al8-O10H-Si2 桥基上。

(2) 根据去质子化能计算,T1、T4 位酸性强度比较接近,而 T3 位较弱,但 T8 位的酸性强度略强。

(3) 本工作中选择 8T 模型和 BLYP/DNP 计算水平使计算结果更为可信,无论是(Al,H)替代能,去质子化能还是与模板剂的作用都对 B-酸位的归属得到一致的结论。对四个 B-酸位,Al4-O3H-Si1, Al1-O3H-Si4, Al3-O11H-Si2 和 Al8-O10H-Si2,理论计算得到的 O-H 振动频率分别为 3 676 cm⁻¹(3 628 cm⁻¹), 3 666 cm⁻¹(3 628 cm⁻¹), 3 640 cm⁻¹(3 580 cm⁻¹), 3 660 cm⁻¹(3 618 cm⁻¹),与实验值(括号内)的相对误差分别为+1.3%, +1.1%, -1.7%和+1.2%,表明理论计算与实验结果有很好的 consistency。

参考文献:

- [1] Steve M S, Nicholas J B. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**:9630~9641
- [2] Brand H V, Curtiss L A, Iton L E. *J. Phys. Chem.*, **1992**,**96**: 7725~7732
- [3] Rubin M K, Chu P. *US Pat.* 4954325, **1990**.

- [4] Del Rossi K J, Huss A. *Jr. U.S. Pat.* 5107047, **1992**.
- [5] Corma A, Gonzalezalfaro V, Orchilles A V. *Appl. Catal. A-Gen.*, **1995**,**129**:203~215
- [6] Verhoef M J, Creighton E J, Peters J A, et al. *Chem. Commun.*, **1997**,**20**:1989~1990
- [7] Corma A, Martínez-Triguero J. *J. Catal.*, **1997**,**165**:102~120
- [8] Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, et al. *Science*, **1994**, **264**:1910~1913
- [9] Cheng M, Tan D, Liu X, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**,**42**:307~316
- [10] Onida B, Geobaldo F, Testa F, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**,**30**:119~127
- [11] Onida B, Geobaldo F, Testa F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**:1684~1690
- [12] CHEN Lei(陈 雷), DENG Feng(邓 风), YE Chao-Hui(叶朝辉). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Physico-chimica Sinica)*, **2003**,**19**(9):805~809
- [13] Ziegler T. *Chem. Rev.*, **1991**,**91**:651~667
- [14] Stave M S, Nicholas J B. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**:15046~15061
- [15] Chatterjee A, Chandra A K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1997**,**119**:51~56
- [16] Chatterjee A, Iwasaki T, Ebian T, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**,**21**:421~428
- [17] Sastre G, Fornes V, Corma A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**: 4349~4354
- [18] Wang Y, Zhou D, Yang G, et al. *Chemical Physics Letters*, **2004**,**388**:363~366
- [19] Wang Y, Zhuang J, Yang G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:1386~1391
- [20] ZHOU Dan-Hong(周丹红), WANG Yan(王 妍), MA Ding(马 丁), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2002**,**23**(Suppl.):207~211(Chinese)
- [21] Shantz D F, Fild C, Koller H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:10858~10865
- [22] Shantz D F, Schmedt auf der Gönne J, Koller H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:6659~6663
- [23] Sastre G, Fornes V, Corma A. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**: 701~708
- [24] Sabater M J, Sastre G. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:4520~4526
- [25] ZHOU Dan-Hong(周丹红), YANG Ming-Mei(杨明媚), WANG Yan(王 妍), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(1):41~47