

SBA-15 分子筛羟基结构性质及其催化活性的理论研究

王中学 王大喜* 赵 震 兰 杰

(中国石油大学(北京)理学院, 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要: 采用密度泛函方法对 SBA-15 分子筛簇模型化合物进行了计算模拟, 重点研究了簇模型化合物羟基的几何构型和电子结构性质。从键级、前线分子轨道、静电势和质子化能等方面探讨了表面羟基的酸碱及氧化还原性质。分子筛模型化合物的静电势图显示 SBA-15 分子筛表面孤立羟基的 H 原子为分子筛表面的 L 酸性位, 而氢键羟基的 O 原子则为分子筛表面的 B 碱性位。分子筛的前线分子轨道研究发现, 表面羟基是分子筛表面的氧化还原活性位。计算得到的羟基 SiO-H 键级及形成的氢键键级分别在 0.677 5~0.710 5 和 0.055 7~0.092 6 范围, 计算羟基 OH 的质子化能在 1 471~1 589 kJ·mol⁻¹ 范围。考察分子筛表面的质子化能显示未参与形成氢键的羟基 H 质子具有较强的 B 酸性。

关键词: SBA-15; 密度泛函理论; 酸性; 氧化性

中图分类号: O613.3; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0088-09

Structure and Catalytic Properties of the SiO-H Groups on SBA-15 Molecular Sieve: A Density Functional Theory Study

WANG Zhong-Xue WANG Da-Xi* ZHAO Zhen LAN Jie

(College of Science, University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: A DFT study on the structural and catalytic properties of the SiO-H groups on SBA-15 molecular sieve was carried out. The geometry and IR spectra data calculated are identical to the experimental data. The electrostatic potential maps of the model clusters show that the H atoms of the single O-H groups on the surface of SBA-15 are the L acid sites and the O atoms of the hydrogen-bonded O-H groups are the B basic sites. The frontier molecular orbitals demonstrate that the hydroxyl groups on the surface of SBA-15 provide the oxidability. Further, the strength of the B acid on the surface of SBA-15 was discussed by means of the deprotonation energy and Mayer bond order.

Key words: SBA-15; density function theory; the acid-base property; oxidability

0 引 言

SBA-15 介孔分子筛具有孔径可调、孔壁厚和水热稳定性高的特点, 引起了催化专家们的极大兴趣^[1-10]。SBA-15 分子筛孔壁上存在的大量羟基, 为其表面负载金属氧化物或者接枝其它活性基团提供了可能。Khatri 等^[8]利用有机胺与 SBA-15 表面羟基反应形成 *N*-氨乙基-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷,

作为二氧化碳的可再生吸附剂, 每克吸附剂吸附二氧化碳超过 1 000 μmol。Yang 等^[9]利用两步法在 SBA-15 表面接枝了磺酸基团, 得到了一种环境友好的介孔的固体酸催化剂。Lakshi 等^[10]在 SBA-15 表面上接枝 5, 10, 15, 20-四苯基卟啉锰, 以此为催化剂氧化 *R*-(+)-柠檬烯得到较高产率的内-1, 2-环氧化物。这些 SBA-15 分子筛都是采用有机基团或者金属盐与 SBA-15 表面羟基基团反应, 进而得到改性

收稿日期: 2011-07-07。收修改稿日期: 2011-09-07。

国家自然科学基金(No.20773163)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wdx@cup.edu.cn

SBA-15 分子筛。因此,深入研究 SBA-15 分子筛表面的羟基的结构性质,探索其酸碱催化活性中心的几何结构及其反应性能,为探讨其金属修饰以及催化性能改性提供有用的基础数据,具有十分重要的理论和实际意义。

目前,对 SBA-15 分子筛表面羟基存在形式已有许多实验研究^[11-13]。Zhao 等^[11]利用 ^{29}Si 核磁共振,傅里叶变换红外和热重分析等手段研究了 MCM-41 分子筛表面的羟基,认为在分子筛中存在 3 种羟基存在形式:孤立,孪式和氢键形式(如图 1),并测定了羟基的密度为 $2.5\sim 3.0$ 个/ nm^2 。

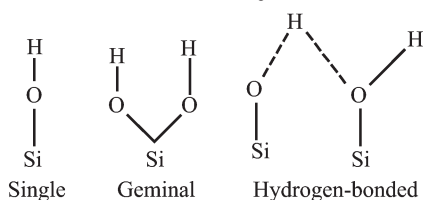


图 1 SBA-15 表面羟基存在形式示意图

Fig.1 Forms of surface hydroxyl groups in SBA-15

Zhuravlev 等^[12]利用热重分析和氦同位素交换对无定形二氧化硅的表面羟基进行了研究,也认为在表面存在这 3 种羟基形式。还发现在真空条件下,当温度小于 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,表面羟基密度为 4.60 nm^{-2} ,存在吸附的水分子;当温度大于 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 小于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,3 种羟基并存,表面羟基密度介于 4.60 与 2.35 nm^{-2} 之间,表面上无吸附水;当温度高于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,羟基密度进一步降低,表面只存在孤立和孪式的羟基。2002 年,Shi 等^[13]利用 ^1H 超高速魔角旋转固体核磁共振技术对 SBA-15 表面上这 3 种羟基的存在比例进行了研究,发现在表面上主要以氢键形式存在的羟基占总羟基量的 58%。

SBA-15 分子筛是长程有序短程无序的介孔材料,XRD 衍射实验发现其硅氧孔壁骨架与无定型二氧化硅相似^[14-15]。SBA-15 分子筛的这种无定型的硅氧骨架,使得研究者无法利用实验手段准确测定分子筛的具体结构,其表面羟基的存在形式和性质也很难被准确测定。这使得催化专家难以深入认识 SBA-15 分子筛修饰过程中的化学反应作用机理及修饰后催化活性中心。

本文采用量子化学的密度泛函方法,模拟计算研究 SBA-15 结构及其表面羟基的存在形式,电荷分布、前线分子轨道及红外光谱性质等,重点探索 SBA-15 表面羟基的酸碱性及其氧化还原性质,试图为改性 SBA-15 分子筛表面催化性能提供有用的信息。

1 计算模型及方法

由于 SBA-15 分子筛是长程有序而短程无序的化合物,不能制备出有序的晶体进行测定结构,故至今尚没有实验测定的晶体结构数据。作者采用不同硅氧环彼此相拼模拟各种可能的 SBA-15 分子筛簇模型化合物,代表性的模型化合物示于图 2。拟定 6 个硅原子组成的环与 7 个硅原子组成的环相拼组成含有 2 个羟基的模型化合物(见图 2A),其中,2 个羟基之间没有间隔硅原子,彼此形成氢键,这种簇模型拟定为 6-7-v;再拟定 6 个硅原子组成的环与 7 个硅原子组成的环相拼组成的含有 2 个羟基的簇模型化合物(见图 2B),这种两个羟基之间相隔有硅原子的簇模型拟定为 6-7-s。为了消除边界原子对羟基的影响,边界硅原子用氢原子饱和。为便于叙述,将代表性的羟基结构部分放大示于图 3,拟定参与

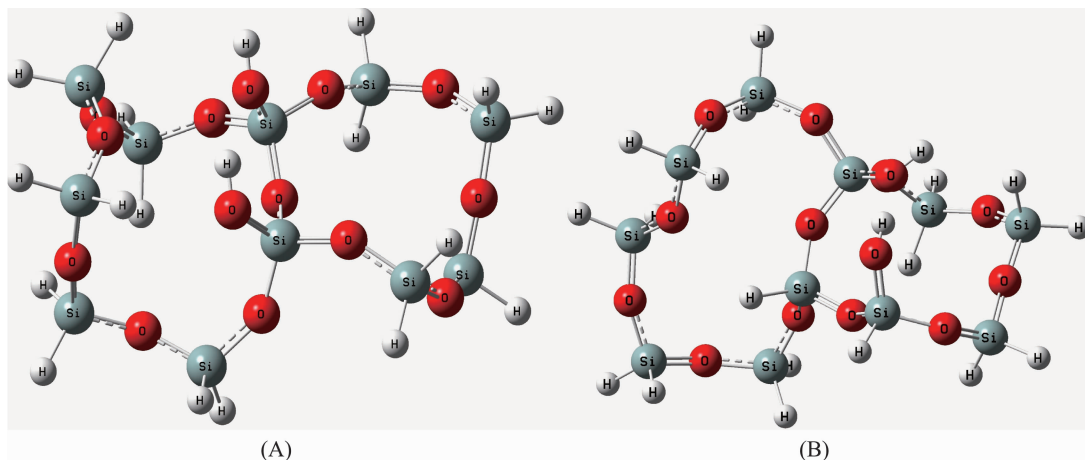


图 2 代表性的 SBA-15 簇模型化合物

Fig.2 Example of the model cluster

形成氢键的羟基氧原子编号为 O(1), 氢原子编号为 H(2); 另一个羟基氧原子编号为 O(3), 氢原子编号为 H(4)。

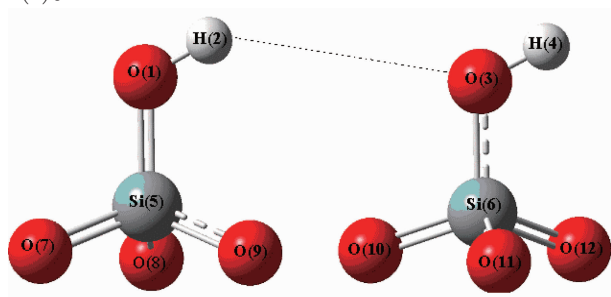


图 3 代表性的两个羟基间形成氢键的模型

Fig.3 Di-hydroxyl groups in the model cluster

采用 Gaussian03 程序提供的密度泛函 B3LYP 方法, 以 6-31G(d) 基组对上述拟定的模型化合物进行全优化计算。探索能量较低、结构较稳定的簇模型化合物及其分子结构和电子结构性质。

2 结果与讨论

2.1 SBA-15 簇模型化合物羟基的结构性质

2.1.1 SBA-15 簇模型化合物羟基的几何结构性质

按上述拟定的计算方法优化计算得到各种不同环数组成的 SBA-15 簇模型化合物。有关不同环

数组成的 SBA-15 簇模型化合物的结构性质已被研究^[16]。本文主要报道由 5 元环与 6 元环、6 元环与 7 元环相拼组成的 SBA-15 簇模型化合物中羟基的结构形式及其电子结构性质, 探讨其酸碱催化活性。计算得到由 5 元环与 6 元环、6 元环与 7 元环相拼组成的 SBA-15 簇模型化合物示于图 4, 羟基的结构数据与相应的 Mayer 键级列于表 1。

由表 1 可见, 所有模型化合物 Si-O 键长和 O-Si-O 键角的计算值都能与实验值较好吻合, 其相应偏差都分别小于 0.001 9 nm 和 0.3°。特别对于模型化合物 5-7-v, 其 Si-O 键长的计算值与实验值的偏差只有 0.001 5 nm, O-Si-O 键角的计算值与实验值基本一致, 偏差只有 0.04°。分子筛模型硅氧四面体的结构参数的计算值与实验值能较好吻合。这表明研究构建的模型化合物能合理反映 SBA-15 分子筛表面羟基的真实存在状态。

对于模型化合物 5-6-v, 其 O(1)-H(2) 键的键长为 0.097 5 nm, 而 O(3)-H(4) 的键长略小, 为 0.096 7 nm。对于所有其他模型化合物, O(1)-H(2) 的键长普遍长于 O(3)-H(4) 的键长。这是由于羟基氢键的作用, O(1)-H(2) 的 H 原子同时受到了 O(3)-H(4) 的 O 原子的吸引, 致使 O(1)-H(2) 的键长变长。

表 1 模型化合物部分几何结构数据和相应的 Mayer 键级

Table 1 Structural parameters and Mayer bond orders of the model compounds

	5-6-v	5-7-v	6-6-v	6-7-v	5-6-s	6-7-s	Experiment
O(1)-H(2)	0.097 4 (0.710 4)	0.097 4 (0.710 5)	0.097 5 (0.704 1)	0.097 4 (0.695 6)	0.097 8 (0.686 4)	0.097 8 (0.677 5)	—
H(2)-O(3)	0.209 3 (0.055 7)	0.207 1 (0.058 9)	0.204 5 (0.064 6)	0.211 3 (0.071 5)	0.186 5 (0.092 6)	0.187 5 (0.081 7)	—
O(3)-H(4)	0.096 7 (0.758 0)	0.096 7 (0.759 6)	0.096 8 (0.758 3)	0.096 7 (0.757 4)	0.096 8 (0.755 3)	0.096 8 (0.746 4)	—
Si(5)-O(1)	0.163 8 (1.139 1)	0.163 5 (1.116 7)	0.163 0 (1.104 0)	0.164 0 (1.115 1)	0.163 4 (1.100 6)	0.165 2 (1.152 4)	—
Si(6)-O(3)	0.162 9 (1.041 8)	0.162 3 (1.035 0)	0.165 4 (1.042 4)	0.163 6 (0.985 1)	0.162 0 (0.994 0)	0.162 1 (0.985 1)	—
O(7)-Si(5)	0.163 4 (1.005 5)	0.163 3 (1.029 7)	0.164 0 (1.027 8)	0.163 0 (0.922 6)	0.163 8 (0.984 4)	0.163 9 (0.876 5)	—
O(10)-Si(6)	0.166 1 (1.026 5)	0.163 9 (1.009 7)	0.165 3 (1.046 0)	0.165 2 (1.023 6)	0.165 0 (1.040 6)	0.163 3 (1.034 6)	—
Si-OSi (mean value)	0.164 0 (1.643 4)	0.163 9 (1.656 6)	0.163 9 (1.643 7)	0.163 9 (1.643 8)	0.164 3 (1.643 3)	0.164 2 (1.645 2)	0.162 4 ^[17]
O-Si-O bond angle	109.46	109.46	109.46	109.24	109.47	109.60	109.5 ^[17]

^a Values of Si-O bond lengths and O-Si-O bond angles are the mean data of them in the models (bond length in nm and bond angle in degree); ^b Values in parentheses are Mayer bond orders of these bonds.

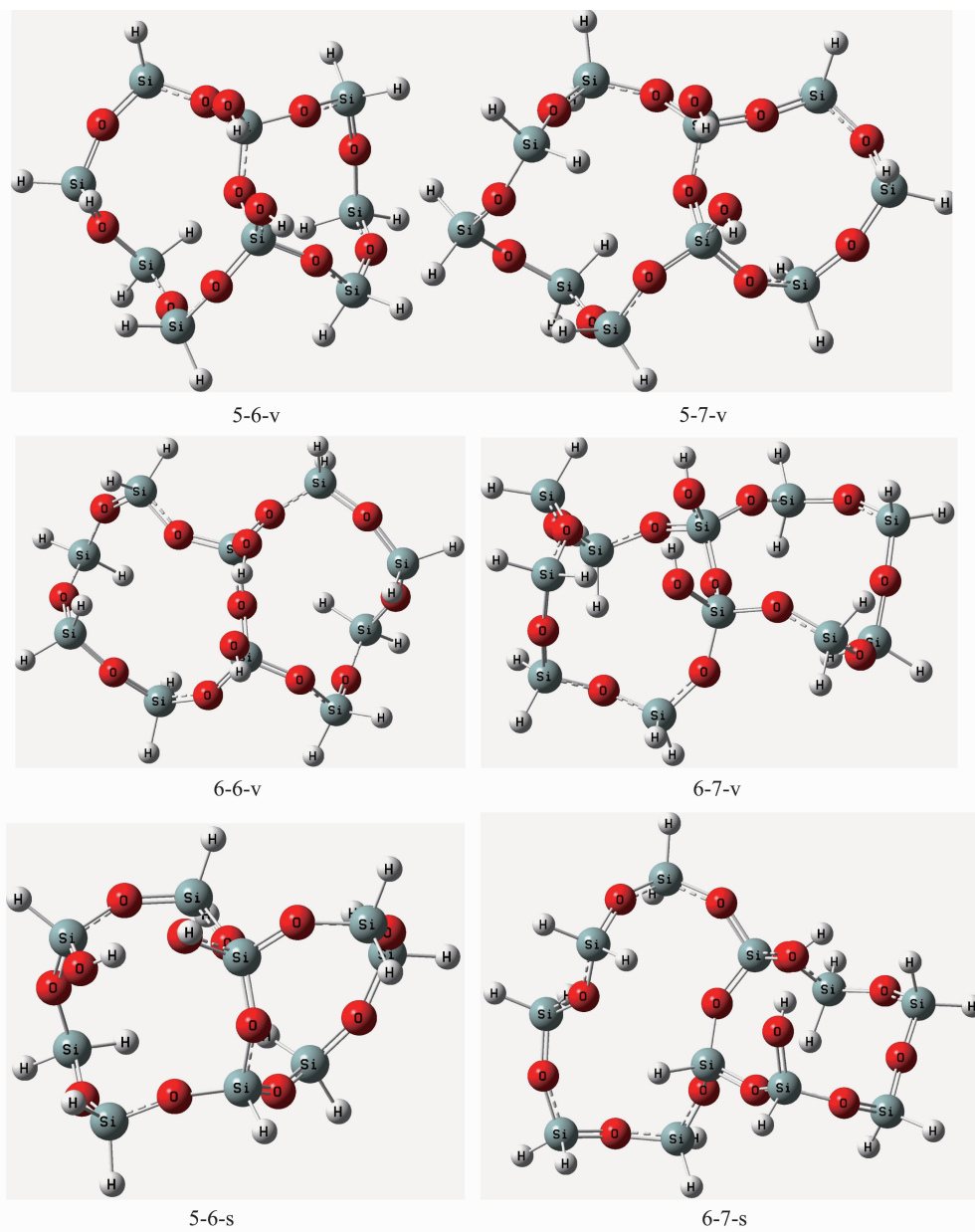


图 4 优化簇模型化合物的几何构型

Fig.4 Optimized geometries of the model clusters

2.1.2 SBA-15 簇模型化合物羟基的键级性质

Mayer 键级是描述原子间化学键强弱的定量指标^[18-22],一般情况下,单键的 Mayer 键级为 1,双键为 2。Mayer 键级的数值越大,表明原子间化学键越牢固。计算得到的模型化合物结构上,部分化学键的 Mayer 键级列于表 1。

由表 1 可见,簇模型化合物 5-6-v 中环骨架上的 Si(5)-O(7)和 Si(6)-O(10)键的 Mayer 键级分别为在 1.005 5 和 1.026 5,环上其它位置的 Si-O 键的 Mayer 键级也大体在 0.982 3~1.041 8 范围,均接近标准的键级数 1。

计算发现 5-6-v 中硅羟基中的 Si(5)-O(1)和 Si(6)-O(3)键级较大,分别为 1.139 1 和 1.041 8。而羟基 O(1)-H(2)和 O(3)-H(4)的键级分别为 0.710 4 和 0.758 0,显示出 Si(6)-O(3)和 O(1)-H(2)键较 Si(5)-O(1)键和 O(3)-H(4)的键均有所减弱。这显然是因为 H(2)与 O(3)间的氢键作用减小了 O(1)-H(2)和 Si(6)-O(3)键链的强度。这可由 H(2)与 O(3)非键之间键级给予证明,计算得到 H(2)与 O(3)非键之间的键级为 0.057 7,正是因它们之间的氢键作用使得 Si(6)-O(3)和 O(1)-H(2)键级减小。单从键级大小看,O(3)-H(4)键级相对较大,键更牢固,H 质子离解相对更难,而

键级相对较小的 O(1)-H(2)键似乎相对较易。考虑到 H(2)与 O(3)之间有一定的氢键作用,氢键缔合的结果在一定程度上束缚 O-H 中 H 质子离解能力,相反将使得其难以离解,显示出 B 酸性将有所减小,而没有形成氢键的羟基 O(3)-H(4)质子化相对较易,显示出 B 酸性相对较大。由表 2 可见,簇模型化合

物中非键原子间 H(2)-O(3)的键级在 0.055 7~0.092 6 范围。特别对于模型化合物 5-6-s,两原子之间的键级达到了 0.092 6,这表明这些簇模型化合物中两羟基之间均形成了一定强度的氢键,并随组合不同,氢键强度略有差异(详见表 2)。

表 2 模型化合物羟基红外光谱参数

Table 2 IR spectra data of di-hydroxyl groups calculated at the B3LYP/6-31g(d)

	5-6-v	5-7-v	6-6-v	6-7-v	5-6-s	6-7-s	Obs. ^[16]
Si-O bending	811(2)	801(8)	805(4)	799(10)	777(32)	804(5)	809
Si-O stretching	1 034(52)	1 035(52)	1 027(60)	1 030(57)	1 030(57)	1 039(48)	1 087
O(1)-H(2)	3 443(34)	3 442(33)	3 432(23)	3 451(42)	3 359(49)	3 362(47)	3 409 ^a
O(3)-H(4)	3 549(155)	3 546(158)	3 546(158)	3 550(154)	3 539(165)	3 537(167)	3 704 ^b

^a Center of the broad adsorption band of the SiO-H stretching frequencies is at 3 409 cm⁻¹; ^b Broad adsorption band of the SiO-H stretching frequencies is in 2 702~3 764 cm⁻¹ and the highest stretching frequencies is at 3 704 cm⁻¹; ^c Values in parentheses are the differences between the calculated results and the experimental ones.

对于其它簇模型化合物,均具有类似的性质,即 O(1)-H(2)键级相对较小,O(3)-H(4)键级相对较大。这显然是因为 H(2)与 O(3)间氢键缔合所致。也将因这种氢键作用而使其氢键 O(1)-H(2)中 H(2)离解更难,B 酸性相对减小;而没有形成氢键的羟基 O(3)-H(4)质子化相对较易,显示出 B 酸性相对较大。这个结论与计算的羟基质子化能显示的酸性一致(详见表 4 显示的簇模型化合物的质子化能)。

2.1.3 模型化合物的红外光谱性质

红外光谱可很好地描述分子中的基团或原子间的结合方式,鉴别化合物的基团及其分子结构。然而,SBA-15 分子筛结构复杂,且表面羟基较多,红外光谱图难以准确支配羟基的具体结构和存在形式。量子化学可模拟计算化合物的全部 3N-6 个振动光谱数据,并能准确支配羟基的振动频率。模拟计算得到所有 SBA-15 簇模型化合物羟基及其相关的 Si-O 键的振动频率,经频率校正因子(0.930 0)^[23]校正后的振动频率列于表 2。

由表 2 可见,计算簇模型化合物 5-6-v 中 Si-O 键弯曲振动和伸缩振动频率分别为 811 和 1 034 cm⁻¹,与实验测定值 809 和 1 087 cm⁻¹ 比较,Si-O 键的弯曲振动和伸缩振动频率偏差分别为 2 和 52 cm⁻¹,吻合较好。计算簇模型化合物 5-6-v 中羟基 O(1)-H(2)和 O(3)-H(4)的伸缩振动频率分别为 3 443 和 3 549 cm⁻¹,与实验测定值 3 409 和 3 764 cm⁻¹ 也能较好吻合。这表明理论模拟的化合物较好地反映了 SBA-15 分子筛表面羟基的结构,从而用理论计

算与实验测定的方法确定出了 SBA-15 分子筛的簇模型化合物羟基的几何结构。

比较羟基 O(1)-H(2)和 O(3)-H(4)的伸缩振动频率可见,不管是理论模拟计算值还是实验测定值,都显示出前者的振动频率较小,后者较大,也显示出 H(2)与 O(3)形成氢键缔合减小了 O(1)-H(2)键的振动频率,从氢键结构性质上也显示出理论模拟计算氢键结构是合理的。

由表 2 可见,其它模型化合物 Si-O 键的弯曲振动和伸缩振动频率与簇模型化合物 5-6-v 的 Si-O 键弯曲振动和伸缩振动频率很相近。Si-O 键弯曲振动频率在 777~811 cm⁻¹ 范围,与实验测定值 809 cm⁻¹ 偏差在 2~32 cm⁻¹ 范围,吻合很好。Si-O 键伸缩振动频率在 1 027~1 039 cm⁻¹ 范围,与实验测定值 1 087 cm⁻¹ 偏差在 48~60 cm⁻¹ 范围,比弯曲振动频率偏差大,但也与实验值吻合较好。计算其它模型化合物 O-H 键的伸缩振动频率也与簇模型化合物 5-6-v 的 O-H 键伸缩振动频率很相近,簇模型化合物羟基 O(1)-H(2)键的振动频率在 3 359~3 443 cm⁻¹ 范围,簇模型化合物羟基 O(3)-H(4)键的振动频率在 3 537~3 550 cm⁻¹ 范围,都能与实验测定值较好吻合。这显示出理论模拟的其它簇模型化合物和氢键结构是合理的。

2.2 模型化合物的电子结构性质与催化活性

2.2.1 前线分子轨道性质

计算得到上述模型化合物的前线分子轨道(见图 5 和图 6)和相应能量(见表 3)。分子筛的催化活性

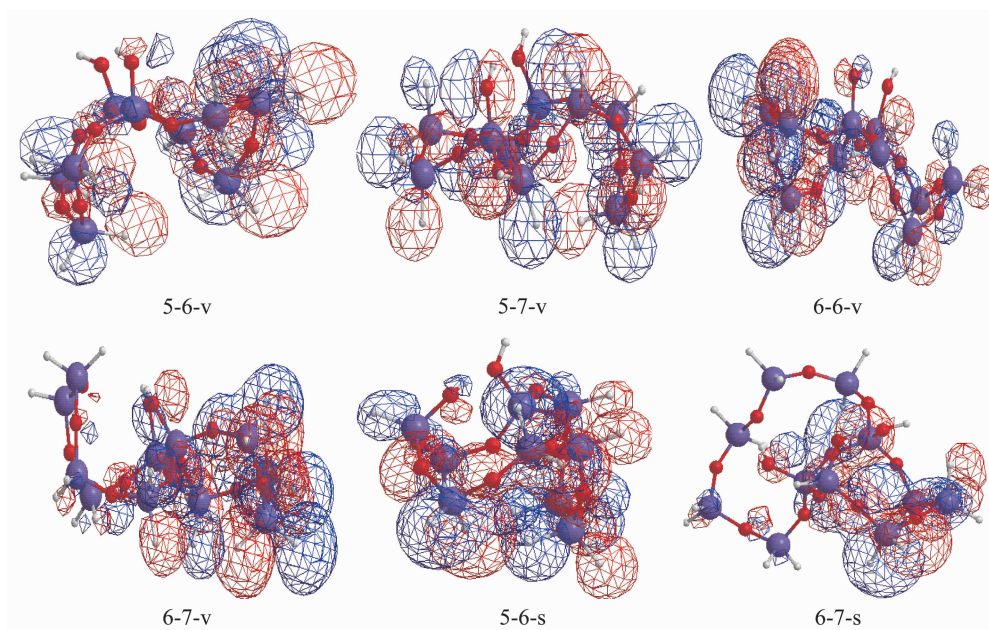


图 5 模型化合物的 HOMO 轨道图

Fig.5 HOMO orbital diagrams of the model clusters

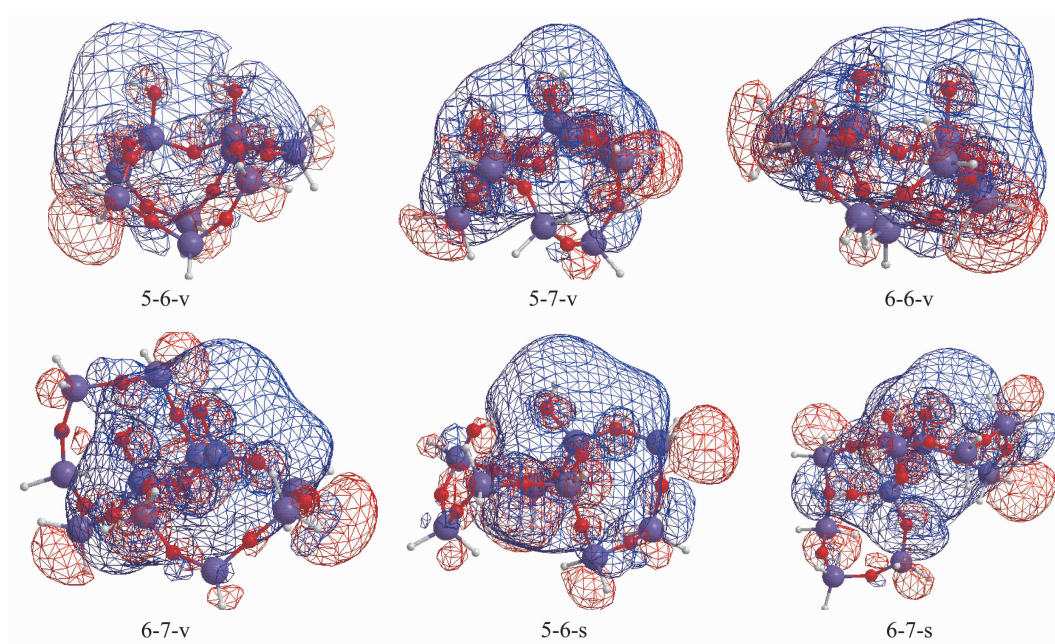


图 6 模型化合物的 LUMO 轨道图

Fig.6 LUMO orbital diagrams of the model clusters

表 3 模型化合物前线分子轨道能量

Table 3 Molecular orbital energies of the model clusters

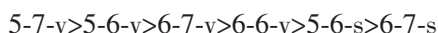
	5-6-v	5-7-v	6-6-v	6-7-v	5-6-s	6-7-s
$E_{\text{HOMO}} / \text{a.u.}$	-0.297 4	-0.296 5	-0.298 7	-0.298 5	-0.299 4	-0.302 4
$E_{\text{LUMO}} / \text{a.u.}$	0.003 8	0.004 2	0.003 1	0.003 5	0.003 9	-0.000 3
$\Delta E / \text{a.u.}$	0.301 2	0.300 7	0.301 8	0.302 0	0.303 3	0.302 7

与前线分子轨道(HOMO 和 LUMO)有着内在联系。HOMO 轨道具有给出电子的性质,表现分子的碱性

或者还原性,而 HOMO 轨道中的主要贡献者就是表现这种碱性或者还原性的活性位。LUMO 轨道具有

得到电子的性质,表现分子的酸性或者氧化性。同样,LUMO 轨道中的主要贡献者就是表现这种酸性或者氧化性的活性位。

HOMO 轨道分析: 仔细分析模型化合物 5-6-v 的 HOMO 轨道,发现其系数主要由骨架 O 和羟基 O 原子的 2p 轨道所贡献,其中后者贡献比例较大。因此,O 原子是显示 L 碱性或者还原性的活性位。仔细考察其它模型化合物,发现其 HOMO 轨道形状因分子的空间结构不同图形有异,但它们的组成贡献和活性位是相同的。因 HOMO 轨道具有给出电子的性质,其能量越高,给出电子的能力或碱性或还原能力越强,依据表 3 的 E_{HOMO} 能量,上述簇模型化合物的 L 碱性或者还原性次序为:



LUMO 轨道分析: 由模型化合物 5-6-v 的 LUMO 轨道图形可见,模型化合物的最低空轨道主要围绕在羟基周围。分析 LUMO 轨道系数,笔者发现其系数主要由羟基氢原子的 2s 轨道和羟基氧原子的 3s 轨道所贡献。两者对 LUMO 的总贡献达到了 59.3%。而其它原子对 LUMO 轨道贡献相对较低。对于其它模型化合物,其 LUMO 轨道形状及构成非常相似,其最低空轨道也主要由羟基氢原子的 2s 轨道和羟基氧原子的 3s 轨道提供,而其它原子则对 LUMO 轨道的贡献较低,表明分子筛的氧化性主要由表面羟基呈现,在分子筛上发生的氧化反应

也主要发生在羟基活性位。由于 LUMO 轨道具有接受电子的性质,其能量越低,接受电子的能力或 L 酸性或氧化能力越强,依据表 3 的 E_{LUMO} 能量,上述簇模型化合物的 L 酸性或者氧化性次序为:



前线分子轨道的能量差反映分子受激发的难易程度,他也与分子的化学活性相关。一般,分子前线分子轨道能量差越小,其分子越容易被激发,化学活性越强。据此,研究中构建的模型化合物的化学活性由强到弱的顺序为:



2.2.2 分子静电势

静电势是将正电荷从无限远处移到分子周围空间某点所做的功,反映两分子在较远距离的相互作用。分子中静电势负值较大的区域是正电荷较容易与之作用的区域,反映了分子中碱性位。相反,静电势正值较大的区域就是负电荷较容易与之作用的区域,代表了分子中的酸性位。计算得到上述簇模型化合物的静电势示于图 7。图中蓝色代表正电势最大的区域,红色代表负电势最大的区域。

由模型化合物 5-6-v 的静电势图可见,分子筛模型化合物中桥氧虽然显示部分负电势,但是羟基的 O(1)原子显示静电势负值更大,是分子筛表面 L 碱性位,表明带正电荷的分子或基团更容易与表面羟基的 O(1)原子作用。而对于静电势正值最大的区

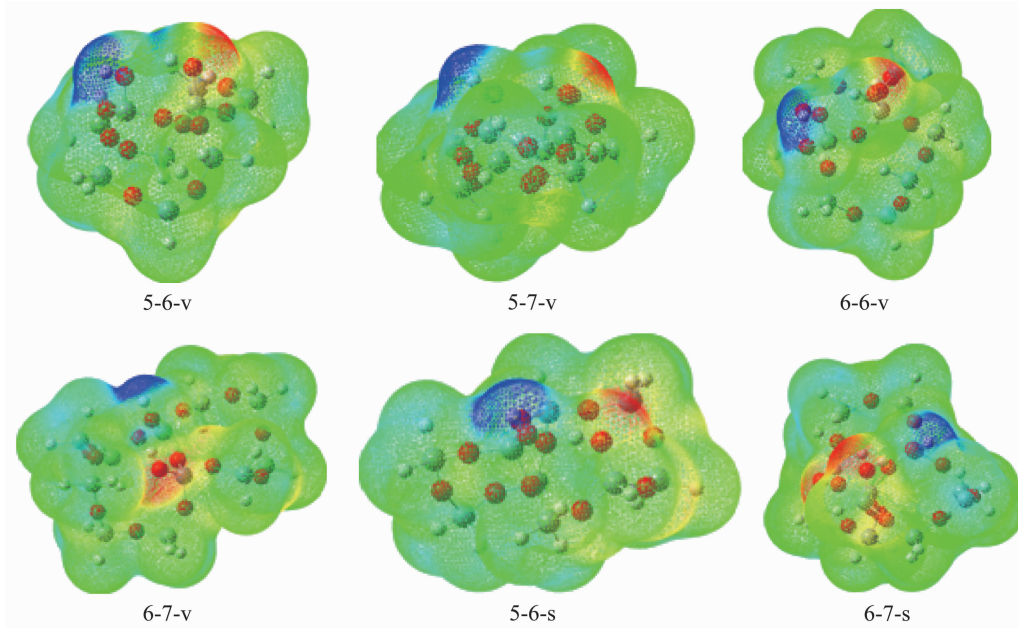


图 7 模型化合物的静电势图

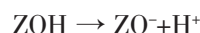
Fig.7 Electrostatic potential maps of the model clusters

域出现于非氢键羟基的 H(4)原子周围,它是分子筛表面 L 酸的酸性位,显示出带负电荷的分子或基团更容易与非氢键羟基的 H(4)原子作用。对于其它不同组合的簇模型化合物,无论构型如何变化,静电势的最大负区和最小的正区值都是出现在羟基 O(1)原子和 H(4)原子附近。显示各种簇模型化合物的静电势具有相似正负变化趋势,从静电势的特征上也显示出 SBA-15 分子筛羟基分别为 B 酸和 L 碱中心,其中非氢键羟基的 H 原子呈现较强的 B 酸性,而氢键羟基的 O 原子呈现较强的 L 碱性。

2.2.3 模型化合物的质子化能

从前线分子轨道和分子静电势的性质度体现

出 SBA-15 分子筛羟基可以给出 H 质子,是分子筛的 B 酸性中心。而质子化能可进一步定量描述这种 B 酸性质^[9]。质子化能是描述 H 质子离解所需要的能量,质子化能越大,表明分子筛裂解出质子所需要的能量越大,给出质子能力越弱,B 酸性越弱;反之亦然。质子化能 ΔE_{dp} 可依据下列反应式及其相应的总能量计算:



$$\Delta E_{dp} = E_{(\text{Zeo-O})} - E_{(\text{Zeo-OH})}$$

式中, $E_{(\text{Zeo-O})}$ 和 $E_{(\text{Zeo-OH})}$ 分别为分子筛去质子化模型和质子化模型的总势能。依据上式计算各模型化合物的质子化能列于表 4。

表 4 模型化合物的去质子化能

Table 4 Deprotonation energies of the model clusters

	(kJ·mol ⁻¹)					
	5-6-v	5-7-v	6-6-v	6-7-v	5-6-s	6-7-s
$\Delta E_{dp}(\text{O}(1)-\text{H}(2))$	1 568	1 571	1 567	1 557	1 573	1 589
$\Delta E_{dp}(\text{O}(3)-\text{H}(4))$	1 496	1 496	1 496	1 491	1 473	1 471

由表 4 可见,在所有的模型化合物中,H(4)的质子化能都小于 H(2)的质子化能。特别对于簇模型化合物 6-7-s,其 H(4)原子的质子化能比 H(2)原子的质子化能小 118 kJ·mol⁻¹。这 2 种羟基 H 原子,质子化能的差异显然是由于羟基间氢键所致。形成氢键的羟基 H(2)原子在分子筛表面受到 2 个氧原子的共同吸引作用,而非氢键羟基的 H(4)原子却只受 1 个 O 原子的吸引。因氢键的束缚致使其 H 质子离解能增大,致使 H(2)原子的质子化能普遍高于 H(4)原子的质子化能,显示出后者具有较强的 B 酸性。

3 结 论

(1) 计算发现优化得到的模型化合物的几何构型及红外光谱数据与实验值较好吻合,用理论计算与实验测定的方法确定出了 SBA-15 分子筛的簇模型化合物羟基的几何结构。理论模拟计算的簇模型化合物是合理的。

(2) 计算发现硅羟基 O(1)-H(2)键级较 O(3)-H(4)键级小;还发现羟基 O(1)-H(2)与羟基 O(3)间形成氢键,而羟基 O(3)-H(4)质子没有形成氢键,预示其 B 酸性相对较大。

(4) 分析 HOMO 轨道发现,主要由分子中 O 原子所贡献,是 L 碱性或者还原性的活性位;依据 HOMO 轨道 E_{HOMO} 预示簇模型化合物的 L 碱性或者还原性次序为:

$$5-7-v > 5-6-v > 6-7-v > 6-6-v > 5-6-s > 6-7-s$$

(5) 分析 LUMO 轨道发现,主要由羟基氢原子的 2s 轨道和羟基氧原子的 3s 轨道贡献,是 B 酸性或氧化活性位。依据 LUMO 轨道能量 E_{LUMO} 预示簇模型化合物的 L 酸性或者氧化性次序为:

$$6-7-s > 6-6-v > 6-7-v > 5-6-v > 5-6-s > 5-7-v;$$

(6) 计算发现簇模型化合物的羟基 O(1)具有较大的负电势,是分子筛表面 L 碱活性或者还原性中心;非氢键羟基的 H(4)原子显示较大的正电势,是分子筛表面 B 酸或者还原性活性中心。

(7) 计算还发现,没形成氢键的 H(4)原子的质子化趋势较大,B 酸性相对较大;而形成氢键的 H(2)原子质子化能较大,相对难离解,酸性相对较小。

参考文献:

- [1] Yu H, Zhai Q Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**,**123**: 298-305
- [2] Bremner DH, Molina R, Mart'nez F, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**166**:1449-1458
- [3] HAO Shi-You(郝仕油), XIAO Qiang(肖强), ZHONG Yi-Jun(钟依均), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(6):982-988
- [4] Liu Y M, Cao Y, Yi N, et al. *J. Catal.*, **2004**,**224**:417-428
- [5] LIU Rui(刘蕊), QIANG Liang-Sheng(强亮生), MA Jing(马晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*,

- 2009,25(10):1779-1784**
- [6] Shah P, Ramaswamy A V, Lazar K. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007,100**:210-226
- [7] CHEN Yong(陈勇), LI Yong-Sheng(李永生), LI Liang(李亮), *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2009,30(3)**:230-234
- [8] Rajesh A K, Steven S C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005,44**:3702-3708
- [9] Yang L M, Wang Y J, Luo G S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005,84**:275-282
- [10] Saikia L, Srinivas D. *Catal. Today*, **2009,141**:66-71
- [11] Zhao X S, Lu G Q, Whittaker A K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997,101**:6525-6531
- [12] Zhuravlev L T. *Colloids Surf., A*, **2000,173**:1-32
- [13] SHI Lie(石磊), ZOU Yan(邹雁), ZHUANG Ji-Hua(庄继华), et al. *Journal of Fudan University: Natural Science (Fudan Daxue Xuebao)*, **2002,41(3)**:313-316
- [14] ZHU Jin-Hua(朱金华), SHEN Wei(沈伟), XU Hua-Long(徐华龙), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2003,61**:202-207
- [15] Wang H X, Zhao Z, Zhang Z, et al. *J. Porous. Mater.*, **2008,15**:221-229
- [16] Wang Z X, Wang D X, Zhao Z, et al. *Computational And Theoretical Chemistry*, **2011,963**:403-411
- [17] Susman S, Volin K J, Price D L, et al. *Phys. Rev. B*, **1991,43**:1194-1197
- [18] Mayer I. *Chem. Phys. Lett.*, **1983,97**:270-274
- [19] Mary I. *Chem. Phys. Lett.*, **1985,117**:396
- [20] Mcweeny R. *Rev. Mod. Phys.*, **1960,32**:335-369
- [21] Mayer I. *Chem. Phys. Lett.*, **1995,242**:499-506
- [22] Mary I. *J. Phys. Chem.*, **1996,100**:6249-6257
- [23] Scott A P, Radom L. *J. Phys. Chem.*, **1996,100**:16502-16513
- [24] Zhou D, He N, Wang Y. *J. Mol. Struct.*, **2005,756**:39-46